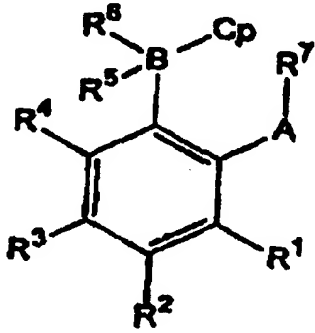




(51) 国際特許分類6 C07F 1/02, 1/04, 1/06, 3/02, 3/04, C07C 43/215, 41/30, 319/20, C07F 7/08, 7/18	A1	(11) 国際公開番号 WO98/30567 (43) 国際公開日 1998年7月16日(16.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00110 (22) 国際出願日 1998年1月14日(14.01.98) (30) 優先権データ 特願平9/5036 1997年1月14日(14.01.97) JP 特願平9/5037 1997年1月14日(14.01.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 織田佳明(ODA, Yoshiaki)[JP/JP] 〒561 大阪府豊中市曾根東町2-10-4-449 Osaka, (JP) 山内一宏(YAMAUCHI, Kazuhiro)[JP/JP] 〒567 大阪府茨木市平田1-2-40-411 Osaka, (JP) 花岡秀典(HANAOKA, Hidenori)[JP/JP] 〒542 大阪府大阪市中央区日本橋1-23-39 Osaka, (JP) 惣田 宏(SOUDA, Hiroshi)[JP/JP] 〒567 大阪府茨木市平田1-2-40-361 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公 開される。
(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING CYCLOPENTADIENYL METAL SALTS AND PROCESS FOR PRODUCING CYCLOPENTADIENE DERIVATIVES BY UTILIZING THE SAME (54)発明の名称 シクロペンタジエニル金属塩の製造方法およびこれを利用したシクロペンタジエン誘導体の製造方法 <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">(3)</p> (57) Abstract A process for producing cyclopentadienyl metal salts which comprises reacting a cyclopentadiene derivative with a metal hydride in the presence of an amine compound; and a process for producing cyclopentadiene derivatives represented by general formula (3) by utilizing this reaction. In said formula, A represents a Group 16 element of the Periodic Table; B represents a Group 14 element; R ¹ to R ⁶ each represents alkyl, etc.; and R ⁷ represents a hydrocarbon group or a trisubstituted silyl. By using these processes, not only a variety of cyclopentadienyl metal salts but cyclopentadiene derivatives can be produced in high yields with high conversions without using an expensive reagent or low-temperature facilities.		

(57) 要約

シクロペンタジエン類と金属水素化物を、アミン化合物の存在下に反応させることにより、シクロペンタジエニル金属塩を製造する。さらに、この反応を利用して、シクロペンタジエン骨格に元素の周期律表の第14族の元素を介してフェニル基が結合したシクロペンタジエン誘導体を製造する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	ST	セント・ヘリナ
AT	オーストリア	GB	英国	MC	モナコ	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドバ	TG	タンザニア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ			UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GU	グアム	ML	マリ	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	US	米国
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モロッコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	YU	ユーゴスラビア
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CN	中国	KG	キルギス	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SG	シンガポール		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SK	スロバキア		
DE	ドイツ	LR	レソト	SL	シエラレオネ		
DK	デンマーク						
EE	エストニア						

明 細 書

シクロペンタジエニル金属塩の製造方法およびこれを利用したシクロペンタジエ
ン誘導体の製造方法

5

技術分野

本発明は、シクロペンタジエニル金属塩の製造方法およびこれを利用したシク
ロペンタジエニル誘導体の製造方法に関する。

10 背景技術

シクロペンタジエニル金属塩および該金属塩から誘導されるシクロペンタジエ
ン誘導体は、医薬、農薬、メタロセンなどの分野で利用される重要な中間体であ
る。シクロペンタジエニル金属塩の製造方法としては、塩基によりシクロペンタ
ジエン類の水素を脱離して金属塩を合成する方法が有効であり、例えばブチルリ
チウムを用いる方法が知られている (J. Organomet. Chem., 462, 1993, 57-
15 67)。

20

しかしながら、ブチルリチウムを使用する方法は、①試剤が高価である、②反
応時に低温設備を必要とする、③反応熱が大きいにもかかわらず低温で反応させ
なければ効率よく目的物を得ることができないため、工業的スケールでは反応を
低濃度で実施せざるをえず、その結果生産効率が低くなる、等の問題を有してい
た。当然のことながら、シクロペンタジエニル金属塩から誘導されるシクロペン
タジエン誘導体も同様の問題を有している。

25

また、アルカリ金属水素化物を用いる方法も知られているが、①基質が極めて
限定されている、②安定化剤として市販品に通常含有されているミネラルオイル
を前処理として除去しなければならず、工業的には防災、操作数の観点から好ま
しくない、等などの問題点を有していた。

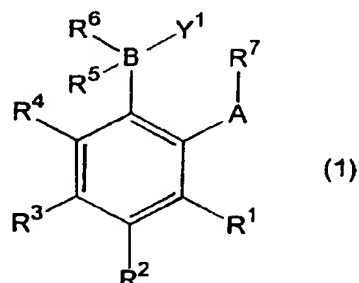
発明の開示

本発明者は、このような状況に鑑み、高価な試剤、低温設備を使用せず、しかも基質特異性がなく、シクロペンタジエニル金属塩を容易に与える製造方法を鋭意検討した結果、シクロペンタジエン類と金属水素化物とをアミン化合物の存在下に反応させることにより目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

1. シクロペンタジエン類と金属水素化物を、アミン化合物の存在下に反応させることを特徴とするシクロペンタジエニル金属塩の製造方法および

2. 一般式 (1) :



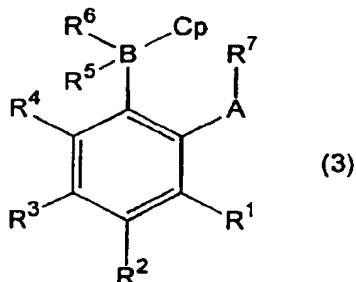
(式中、Aは、元素の周期律表の第16族の原子を示し、Bは元素の周期律表の第14族の元素を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数1~20の置換シリル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数2~20の2置換アミノ基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶の任意の2つまたはそれ以上は結合して環を形成していてもよい。R⁷はフッ素原子で置換されていてもよい炭化水素基または3置換シリル基を示し、Y¹は塩素原子、臭素原子または沃素原子を示す。)

で示されるハライド化合物、および一般式 (2) :



(式中、Cpはシクロペンタジエン骨格を有する基を示す。)

で示されるシクロペンタジエン類を、金属水素化物とアミン化合物の共存下に反応させることを特徴とする一般式(3)：

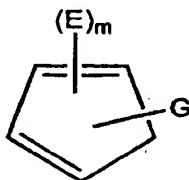


5 (式中、A、B、Cp、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるシクロペンタジエン誘導体の製造方法を提供するものである。

本発明の第一の態様である、シクロペンタジエン類と金属水素化物を、アミン化合物の存在下に反応させることを特徴とするシクロペンタジエニル金属塩の製造方法について説明する。

10 本発明において用いられるシクロペンタジエン類は、シクロペンタジエニル骨格を有する化合物であればよく、特に限定されないが、例えば、本発明の第一の態様および第二の態様に置いて用いられる一般式(2)で示されるシクロペンタジエニル骨格を有するシクロペンタジエン類としては、式(2a)：



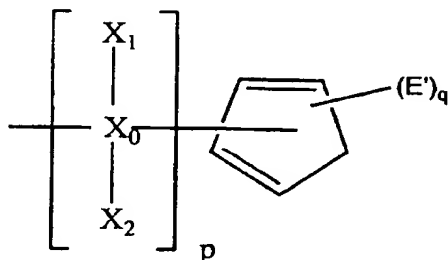
15 [式中、mは0～5の整数を表し、Eは、それぞれ独立して同一または互いに相異なり、(C₁—C₈)アルキル基、フェニル基、ナフチル基を表すか、(C₁—C₄)アルキル基またはフェニル基より選ばれる置換基を有する3置換のシリル基を表し、相隣り合った炭素原子上に2つのEが存在するとき、それらはその末端で互いに結合し、シクロペンタジエニル環と縮合したベンゼン環、シクロヘキ

20

サン環またはシクロヘキセン環を形成していてもよく、

$m = 5$ の時は、 G は水素原子を表し、

$m = 0 \sim 4$ の時は、 G は水素原子または、下記の式 (2b) :



5 (式中、 p は 1 又は 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 4 の整数を表し、

X_0 は炭素原子またはケイ素原子を表し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ同一又は相異なり互いに独立して水素原子、 $(C_1 - C_4)$ アルキル基、またはフェニル基を表し、 E' は E と同じ意味を有し、 E からは独立の基を表す。但し、 X_0 がケイ素原子を表すとき、 X_1 、 X_2 はそれぞれ水素原子を表すことはない。)

10 で示される基である。]

で表される化合物が例示される。

本発明において、シクロペンタジエニル基は、その互変異性体の混合物として通常得られるものを含み、本明細書中の構造式は、これら互変異性体の一部のみをその代表例として示すものである。

15 本発明において、シクロペンタジエニル骨格を有する化合物であるシクロペンタジエン類の例としては、例えばシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、 n -プロピルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、 n -ブチルシクロペンタジエン、 s -ブチルシクロペンタジエン、 t -ブチルシクロペンタジエン、 n -ペンチルシクロペンタジエン、ネオペンチルシクロペンタジエン、 n -ヘキシルシクロペンタジエン、 n -オクチルシクロペンタジエン、フェニルシクロペンタジエン、ナフチルシクロペンタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、トリエチルシリルシクロペンタジエン、 t -ブチルジ

20

メチルシリルシクロペンタジエン等のシクロペンタジエン化合物、

インデン、メチルインデン、ジメチルインデン、エチルインデン、*n*-プロピルインデン、イソプロピルインデン、*n*-ブチルインデン、*s*-ブチルインデン、*t*-ブチルインデン、*n*-ペンチルインデン、ネオペンチルインデン、*n*-ヘキシルインデン、*n*-オクチルインデン、*n*-デシルインデン、フェニルインデン、メチルフェニルインデン、ナフチルインデン、トリメチルシリルインデン、トリエチルシリルインデン、*t*-ブチルジメチルシリルインデン、テトラヒドロインデン等のインデン化合物、

フルオレン、メチルフルオレン、エチルフルオレン、*n*-プロピルフルオレン、イソプロピルフルオレン、*n*-ブチルフルオレン、*s*-ブチルフルオレン、*t*-ブチルフルオレン、*n*-ペンチルフルオレン、ネオペンチルフルオレン、*n*-ヘキシルフルオレン、*n*-オクチルフルオレン、*n*-デシルフルオレン、*n*-ドデシルフルオレン、フェニルフルオレン、ナフチルフルオレン、トリメチルシリルフルオレン、トリエチルシリルフルオレン、*t*-ブチルジメチルシリルフルオレン等のフルオレン化合物、

ビスシクロペンタジエニルメタン、ビスシクロペンタジエニルエタン、ビスシクロペンタジエニルプロパン、ビスシクロペンタジエニルブタン、ビスシクロペンタジエニルペンタン、ビスシクロペンタジエニルヘキサン、ビスシクロペンタジエニルジメチルシラン、ビスシクロペンタジエニルジフェニルシラン、ビスメチルシクロペンタジエニルジメチルシラン、ビスジメチルシクロペンタジエニルジメチルシラン、ビストリメチルシクロペンタジエニルジメチルシラン、ビステトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシラン、ビスシクロペンタジエニルテトラメチルジシラン等のビスシクロペンタジエン化合物、

ビスインデニルメタン、ビスインデニルエタン、ビスインデニルプロパン、ビスインデニルブタン、ビスインデニルペンタン、ビスインデニルヘキサン、ビスインデニルジメチルシラン、ビスインデニルジフェニルシラン、ビスメチルインデニルジメチルシラン、ビスジメチルインデニルジメチルシラン、ビスインデニルテトラメチルジシラン等のビスインデン化合物、

ビスフルオレニルメタン、ビスフルオレニルエタン、ビスフルオレニルプロパン、ビスフルオレニルブタン、ビスフルオレニルペンタン、ビスフルオレニルヘキサン、ビスフルオレニルジメチルシラン、ビスフルオレニルジフェニルシラン、ビスフルオレニルテトラメチルジシラン等のビスフルオレン化合物、

5 シクロペンタジエニルインデニルメタン、シクロペンタジエニルインデニルエタン、シクロペンタジエニルインデニルプロパン、シクロペンタジエニルインデニルブタン、シクロペンタジエニルインデニルペンタン、シクロペンタジエニルインデニルヘキサン、シクロペンタジエニルインデニルジメチルシラン、シクロペンタジエニルインデニルジフェニルシラン、メチルシクロペンタジエニルインデニルジメチルシラン、ジメチルシクロペンタジエニルインデニルジメチルシラン、トリメチルシクロペンタジエニルインデニルジメチルシラン、テトラメチルシクロペンタジエニルインデニルジメチルシラン、シクロペンタジエニルインデニルテトラメチルジシラン、シクロペンタジエニルフルオレニルメタン、シクロペンタジエニルフルオレニルエタン、シクロペンタジエニルフルオレニルプロパン、シクロペンタジエニルフルオレニルブタン、シクロペンタジエニルフルオレニルペンタン、シクロペンタジエニルフルオレニルヘキサン、シクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン、シクロペンタジエニルフルオレニルジフェニルシラン、メチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン、ジメチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン、トリメチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン、テトラメチルシクロペンタジエニルフルオレニルジメチルシラン、シクロペンタジエニルフルオレニルテトラメチルジシラン等の複合化合物などが挙げられる。

本願発明の方法によれば二以上の置換基を有するシクロペンタジエン類を用いても容易かつ収率よく目的物を与える。

25 金属水素化物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物、水素化カルシウムなどのアルカリ土類金属水素化物が挙げられ、その使用量は化合物(2) 1モルに対して通常0.5~3モル、好ましくは0.9~2.0モルの範囲である。水素化ナトリウム、水素化カリウ

ムについては、通常市販されているミネラルオイル含有品をそのまま使用できるが、もちろんヘキサン等の炭化水素系溶媒でミネラルオイルを洗浄除去後使用してもよい。

アミン化合物としては、式(4)：



[式中、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 は同一又は互いに相異なり、それぞれ独立に、水素原子、 (C_1-C_8) アルキル基、 (C_3-C_8) シクロアルキル基を表すか、または、ハロゲン原子、 (C_1-C_4) アルキル基、 (C_1-C_4) アルコキシ基、カルボキシル基、 (C_1-C_4) アルコキシカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基でそれぞれ置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、またはピリジル基を表すか、あるいは、

Q_1 と Q_2 は、互いに末端で結合して、少なくとも一つの (C_1-C_3) のアルキル基で置換されていてもよい (C_4-C_5) のアルキレン基、 $(-CH_2CH_2)_2-O$ 基あるいは $(-CH_2CH_2)_2N-Q_4$ 基

(式中、 Q_4 は Q_3 と同じ意味を有し、同一または異なる基を表す。)を表し、 Q_3 は、さらにエチレン基または $-(CH_2)_3N=$ 基を表して Q_1 、 Q_2 の形成する環と結合して縮合環を形成していてもよい。

但し、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 は同時に水素原子を表すことはない。]

で示される化合物が挙げられる。

具体的なアミン化合物としては、例えば、アニリン、クロロアニリン、ブromoアニリン、フルオロアニリン、ジクロロアニリン、ジブromoアニリン、ジフルオロアニリン、トリクロロアニリン、トリブromoアニリン、トリフルオロアニリン、テトラクロロアニリン、テトラブromoアニリン、テトラフルオロアニリン、ペンタクロロアニリン、ペンタフルオロアニリン、ニトロアニリン、ジニトロアニリン、ヒドロキシアニリン、フェニレンジアミン、アニシジン、ジメトキシアニリン、トリメトキシアニリン、エトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリエトキシアニリン、*n*-プロポキシアニリン、イソプロポキシアニリン、*n*-ブトキ

シアンリン、*sec*-ブトキシアニリン、イソブトキシアニリン、*t*-ブトキシ
アニリン、フェノキシアニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、*n*-プロピ
ルアニリン、イソプロピルアニリン、*n*-ブチルアニリン、*sec*-ブチルアニ
リン、イソブチルアニリン、*t*-ブチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチル
5 アニリン、ジ-*n*-プロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-*n*-ブチ
ルアニリン、ジ-*sec*-ブチルアニリン、ジイソブチルアニリン、ジ-*t*-ブ
チルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、ジイソプロピルアニ
リン、フェニルアニリン、ベンジルアニリン、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸
メチルエステル、アミノ安息香酸エチルエステル、アミノ安息香酸*n*-プロピル
10 エステル、アミノ安息香酸イソプロピルエステル、アミノ安息香酸*n*-ブチルエ
ステル、アミノ安息香酸イソブチルエステル、アミノ安息香酸*sec*-ブチルエ
ステル、アミノ安息香酸*t*-ブチルエステル等の1級アニリン類、さらにナフチ
ルアミン、ナフチルメチルアミン、ベンジルアミン、プロピルアミン、ブチルア
ミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミ
ン、オクチルアミン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピ
15 リジン等も含む1級アミン、

N-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、ジフェニルアミン、*N*-メチルク
ロロアニリン、*N*-メチルブロモアニリン、*N*-メチルフルオロアニリン、*N*-
メチルアニシジン、*N*-メチルメチルアニリン、*N*-メチルエチルアニリン、*N*-
20 -メチル-*n*-プロピルアニリン、*N*-メチルイソプロピルアニリン、ジエチル
アミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキ
シルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、
モルホリン、ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピロリジ
ン、2-メチルアミノピリジン、3-メチルアミノピリジン、4-メチルアミノ
25 ピリジン等の2級アミン、

N, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルクロロアニリン、*N*, *N*-ジメ
チルブロモアニリン、*N*, *N*-ジメチルフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチルア
ニシジン、*N*-メチルメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルエチルアニリン、*N*,

N-ジメチル-n-プロピルアニリン、N、N-ジメチルイソプロピルアニリン、
2-ジメチルアミノピリジン、3-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミ
ノピリジン、1、4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1、5-ジアザビシク
ロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン
5 等の3級アミンが挙げられ、好ましくは1級アミンまたは2級アミン、より好ま
しくは1級アニリン類が使用される。その使用量は金属水素化物に対して通常0.
001~2モル倍、好ましくは0.01~0.5モル倍の範囲である。

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、
例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、
10 ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、
ジエチルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1、4-
ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチル
ホルミアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶
媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロト
15 ン性溶媒が挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合し
て用いられ、その使用量はシクロペンタジエン類に対して通常1~200重量倍、
好ましくは3~30重量倍の範囲である。

反応に際しては、例えば溶媒中でシクロペンタジエン類、金属水素化物、アミ
ン化合物を同時に混合してもよいし、予め金属水素化物とアミン化合物を混合し
20 た後にシクロペンタジエン類を添加してもよい。反応温度は特に制限はないが、
低温設備を必要としない温度領域が工業的には良く、例えば0~70℃、好まし
くは10~60℃の範囲である。かかる反応によって目的のシクロペンタジエニ
ル金属塩が効率よく生成する。かくして得られたシクロペンタジエニル金属塩は、
反応混合物のまま用いてもよいし、該反応混合物から取り出して用いてもよいが、
25 通常前者で充分である。

次に、本発明の第二の態様である一般式(1)で示されるハライド化合物およ
び一般式(2)で示されるシクロペンタジエン類を、金属水素化物とアミン化合
物の共存下に反応させることを特徴とする一般式(3)で示されるシクロペンタ

ジェン誘導体の製造方法について説明する。

式(1)において、Aとして示される元素の周期律表の第16族の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子、硫黄原子、より好ましくは酸素原子である。

5 Bとして示される元素の周期律表の第14族の原子としては、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられ、好ましくは炭素原子、ケイ素原子である。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-エイコシル基などが挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基である。

10 これらのアルキル基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子で置換された炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基などが挙げられる。

20 置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数7~20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)

メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、
(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、
5 (ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、
10 (n-デシルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げら、好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における置換シリル基とは、炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基としては、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20のモノ置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20のジ置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、*tert*-ブチル-ジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20のトリ置換シリル基などが挙げられる。好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基である。

これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、

(2, 3-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル) メト
キシ基、(2, 5-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニ
ル) メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル) メトキシ基、(3, 5-ジメチ
ルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル) メトキシ基、
5 (2, 3, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフ
ェニル) メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2,
4, 6-トリメチルフェニル) メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニ
ル) メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(2,
3, 4, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメ
10 チルフェニル) メトキシ基、(ペンタメチルフェニル) メトキシ基、(エチルフ
ェニル) メトキシ基、(n-プロピルフェニル) メトキシ基、(イソプロピルフ
ェニル) メトキシ基、(n-ブチルフェニル) メトキシ基、(sec-ブチルフ
ェニル) メトキシ基、(tert-ブチルフェニル) メトキシ基、(n-ヘキシ
ルフェニル) メトキシ基、(n-オクチルフェニル) メトキシ基、(n-デシル
15 フェニル) メトキシ基、(n-テトラデシルフェニル) メトキシ基、ナフチルメ
トキシ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、好ましくはベンジルオキ
シ基である。

これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶におけるアリールオキシ基としては、例え
20 ばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチ
ルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ
基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-
ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチ
ルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチ
25 ルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチ
ルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テト
ラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3,
5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノ

キシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などの炭素数6~20のアリールオキシ基などが挙げられる。

これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数2~20の2置換アミノ基とは2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数2~20のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~10の2置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などが挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基である。これらの2置換アミノ基はいずれもフッ素原子で置換されていてもよい。

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は任意に結合して環を形成していてもよい。

置換基 R^7 として示される炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、ホモアリル基、ヘキセニル基、デセニル基などの炭素原子数2~10のアルケニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基などのアルコキシアルキル基、ベンジル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基などの炭素原子数7~12のアラルキル基などが例示される。これらの炭化水

素基はいずれもハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子で置換された炭化水素基としては、例えば2-クロロ-2-プロペニル基などが挙げられる。3置換シリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリーn-プロピルシリル基、トリーn-ブチルシリル基、トリーn-ペンチルシリル基、トリーn-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などが例示される。

かかる化合物(1)としては、Bが炭素原子の場合、2-ブロモ-2-(2-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-メトキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-メトキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-メトキシ-3-トリメチルシリルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3,5-ジアミル-2-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3-tert-ブチル-2,5-ジメトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-メトキシフェニル)プロパン、

2-ブロモ-2-(2-アリロキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリ

ロキシ-3-tert-ブチルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-フェニルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-トリメチルシリルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-クロロフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(1-アリロキシナフタレン-2-イル) プロパンなどが例示される。

また、メトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、プロパンをメタン、エタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、フェニルメタン、ジフェニルメタンに変更した化合物、ブロモをヨードに変更した化合物も同様に例示できる。

Bがケイ素原子の場合、クロロ(2-メトキシフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3-メチルフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)クロロジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3-フェニルフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチ

ルシリル-2-メトキシフェニル) クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) クロロジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-メトキシフェニル) クロロジメチルシラン、

(2-アリロキシ-フェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-フェニルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-トリメチルシリルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-クロロフェニル) クロロジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) クロロジメチルシランなどが例示される。

また、メトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、クロロジメチルシランをクロロジエチルシラン、クロロジフェニル

シラン、クロロジメトキシシラン、ブロモジメチルシラン、ジメチルヨードシランに変更した化合物も同様に例示できる。

化合物(2)は、シクロペンタジエニル骨格を有するもので有ればよく特に限定されないが、前記の式(2a)で示される化合物と同様のものが挙げられる。

5 アミン化合物としては、本発明の第一の態様に置いて用いられたものと同様のものが挙げられる。

10 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、メチルtertブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒が挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量はシクロペンタジエン類に対して通常1~200重量倍、
15 好ましくは3~30重量倍の範囲である。

20 本反応は、例えば溶媒中で金属水素化物、アミン化合物および化合物(2)を混合した後、化合物(1)を添加することによって行われるのが通常であるが、一度に混合する方法を採用しても目的の化合物(3)は生成する。反応温度は特に制限はないが、低温設備を必要としない温度領域が工業的には良く、例えば0~70℃、好ましくは10~60℃の範囲である。

化合物(2)の使用量は化合物(1)に対して通常0.5~5モル倍、好ましくは0.8~3モル倍の範囲である。

25 金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物、水素化カルシウムなどのアルカリ土類金属水素化物が挙げられ、その使用量は化合物(2)1モルに対して通常0.5~3モル、好ましくは0.9~2.0モルの範囲である。水素化ナトリウム、水素化カリウムについては、通常市販されているミネラルオイル含有品をそのまま使用できるが、

もちろんヘキサン等の炭化水素系溶媒でミネラルオイルを洗浄除去後使用してもよい。

アミン化合物の使用量は金属水素化物1モルに対して通常0.001~2モル、好ましくは0.01~0.5モルの範囲である。

5 反応終了後、得られた反応混合物に水または塩化アンモニウム水溶液もしくは塩酸などの酸性水溶液などを加えたのち、有機層と水層とに分液し、有機層として化合物(3)の溶液を得る。反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、必要により該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなど
10 の水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。得られた有機層を濃縮すれば化合物(3)が得られるが、必要により、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製してもよい。

かくして得られる式(3)の化合物において、置換基C_pとして示されるシクロペンタジエン骨格を有する基としては、式(2a)の化合物に対応する基が挙げられ、更に詳しくは、例えば η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ネオペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-オクチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -フェニルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ナフチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -エチルインデニル基、 η^5 -n-プロピルインデニル基、 η^5 -イソプロピルインデニル基、 η^5 -n-ブ

チルインデニル基、 η^5 -sec-ブチルインデニル基、 η^5 -tert-ブチル
 インデニル基、 η^5 -n-ペンチルインデニル基、 η^5 -ネオペンチルインデニル
 基、 η^5 -n-ヘキシルインデニル基、 η^5 -n-オクチルインデニル基、 η^5 -n-
 デシルインデニル基、 η^5 -フェニルインデニル基、 η^5 -メチルフェニルイン
 デニル基、 η^5 -ナフチルインデニル基、 η^5 -トリメチルシリルインデニル基、
 η^5 -トリエチルシリルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルイ
 ンデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチ
 ルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -エチルフルオレニル基、
 η^5 -ジエチルフルオレニル基、 η^5 -n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -ジー
 n-
 プロピルフルオレニル基、 η^5 -イソプロピルフルオレニル基、 η^5 -ジイソ
 プロピルフルオレニル基、 η^5 -n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -sec-ブチル
 フルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジー
 n-ブチル
 フルオレニル基、 η^5 -ジーsec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジーtert-
 ブチルフルオレニル基、 η^5 -n-ペンチルフルオレニル基、 η^5 -ネオペンチ
 ルフルオレニル基、 η^5 -n-ヘキシルフルオレニル基、 η^5 -n-オクチルフル
 オレニル基、 η^5 -n-デシルフルオレニル基、 η^5 -n-ドデシルフルオレニル
 基、 η^5 -フェニルフルオレニル基、 η^5 -ジーフェニルフルオレニル基、 η^5 -メ
 チルフェニルフルオレニル基、 η^5 -ナフチルフルオレニル基、 η^5 -トリメチル
 シリルフルオレニル基、 η^5 -ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -ト
 リエチルシリルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルフルオ
 レニル基などが挙げられる。

シクロペンタジエン誘導体 (3) としては、例えば 2-[(シクロペンター-1,
 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシベンゼン、2-[(シクロペンター-1,
 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-4,6-ジメチルベンゼン、2-tert-
 ブチル-6-[(シクロペンター-1,4-ジエニル)メチル]-1-メト
 キシ-4-メチルベンゼン、6-[(シクロペンター-1,4-ジエニル)メチ
 ル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシ
 リル-3-[(シクロペンター-1,4-ジエニル)メチル]-2-メトキシ-5

-メチルベンゼン、3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) メチル] -2-
 メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、2-tert-ブチル
 -6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) メチル] -1, 4-ジメトキシベ
 ンゼン、3-tert-ブチル-1-クロロ-5-[(シクロペンタ-1, 4-
 5 ジエニル) メチル] -4-メトキシベンゼン、2-tert-ブチル-6-
 [(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) メチル] -1-メトキシベンゼン、
 2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] -1-
 メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチ
 ル-エチル] -1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチ
 10 ル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] -
 1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエ
 ニル) -1-メチル-エチル] -1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-t
 ert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニ
 ル) -1-メチル-エチル] -2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-
 15 (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] -2-メトキシ-
 5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-
 (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] -1, 4-ジメ
 トキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペン
 タ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] -4-メトキシベンゼン、6-
 20 tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチ
 ル-エチル] -1-メトキシベンゼン、
 1-メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -
 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-
 (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] ベン
 25 ゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル-2-[1-(4-メ
 チル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1-メチル-エチル] ベンゼン、1
 -メトキシ-6-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) -1
 -メチル-エチル] -2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシ

リル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1,
 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-
 3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エ
 チル]-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメ
 トキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メ
 チル-エチル]ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-
 3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エ
 チル]ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(4-メチ
 ル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、

2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-
 メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(4-tert-ブチ
 ル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ
 -4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-ter
 t-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-
 メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(4-tert-ブチル-シクロペ
 ンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-2-フェニ
 ルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(4-ter
 t-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メ
 トキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(4-tert-ブチルシクロペンタ
 -1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチル-1
 -トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-ter
 t-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1,
 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(4
 -tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチ
 ル]-4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-ter
 t-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-
 メトキシベンゼン、

1-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-

1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-2-フェニル-6-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、

1-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-2-フェニル-6-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシ

リル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシベンゼン、

2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、2-[1-(シク

ロペンター-1, 4-ジエニル) -1, 1-ジフェニルメチル] -1-メトキシ-
 6-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シ
 クロペンター-1, 4-ジエニル) -1, 1-ジフェニルメチル] -2-メトキシ
 -5-メチルベンゼン、3-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル) -1, 1-
 5 ジフェニルメチル] -2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼ
 ン、6-tert-ブチル-2-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル) -1,
 1-ジフェニルメチル] -1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル
 -1-クロロ-3-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル) -1, 1-ジフェニ
 ルメチル] -4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[(シクロペ
 10 ンター-1, 4-ジエニル) -1, 1-ジフェニルメチル] -1-メトキシベンゼ
 ン、

1-アリロキシ-2-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] ベンゼ
 ン、1-アリロキシ-2-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] -4,
 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6-[(シク
 15 ロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] -4-メチルベンゼン、1-アリロキシ
 -6-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] -2-フェニルベンゼン、
 2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[(シクロペンタ
 -1, 4-ジエニル) メチル] -5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-
 [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] -5-メチル-1-トリメチル
 20 シリルベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6-[(シクロペン
 ター-1, 4-ジエニル) メチル] -4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-3
 -tert-ブチル-1-クロロ-5-[(シクロペンター-1, 4-ジエニル)
 メチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6-[(シクロペ
 ンター-1, 4-ジエニル) メチル] ベンゼン、

25 1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンター-1, 4-ジエニル) -1-メチ
 ル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンター-1, 4-
 ジエニル) -1-メチル-エチル] -4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキ
 シ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンター-1, 4-ジエニル) -

1-メチル-エチル] - 4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6- [1- (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3- [1- (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 5-メチルベンゼン、
5 2-アリロキシ-3- [1- (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2- [1- (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3- [1- (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2- [1- (シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、

1-アリロキシ-2- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メチル-2- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-3- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2- [1- (4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、

1-アリロキシ-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[1-(4-tert-ブチルシクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

1-アリロキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-フェニル-6-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン

ン、2-アリロキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、

1-アリロキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-2-フェニル-6-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-1-トリメチルシリル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、

1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル

ループロピル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4、6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル] ベンゼン、

1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-4、6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-6-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-

1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル] ベンゼン、1-アリロキシ-
 6-tert-ブチル-2- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) - 1, 1-
 ジフェニルメチル] ベンゼンなどや、これらの化合物のメトキシもしくはアリロ
 キシを、エトキシ、ベンジルオキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチ
 ルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、シクロペンター
 1, 4-ジエニルをジメチルシクロペンター-1, 4-ジエニル、トリメチルシク
 ロペンター-1, 4-ジエニル、n-ブチルシクロペンター-1, 4-ジエニル、t
 ert-ブチルジメチルシリルシクロペンター-1, 4-ジエニル、インデニル、
 フルオレニルに変更した化合物、1-メトキシベンゼンを1-メトキシ-6-メ
 チルベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジ-tert-ブチルベンゼン、1-メ
 トキシ-4-メチル-6-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシ
 リル-2-メトキシベンゼン、2-メトキシ-1-トリメチルシリルベンゼンに
 変更した化合物など、ならびに

(シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラ
 ン、(シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3-メチルフェニ
 ル) ジメチルシラン、(シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3,
 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキ
 シフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-te
 rt-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンター-1, 3-
 ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフ
 ェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(シクロペンタ
 -1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジ
 メチルシラン、(シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチ
 ル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル
 ジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンター-1, 3
 -ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル)
 (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル
 -2, 5-ジメトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチル

シラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

5 (2-メトキシ-3-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

10 (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

15 (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

20 (2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

25 (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メ

チルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニ
 ル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニ
 ル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチル
 シラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 3, 4,
 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メ
 トキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 3, 4, 5-テト
 ラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-
 ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-
 テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-
 ジアミル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペン
 ター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジ
 メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジ
 エニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシ
 フェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル)
 ジメチルシラン、

(tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシフェニ
 ル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル)
 (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシ
 クロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)
 ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (3-
 tert-ブチル-2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチ
 ルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル-2-メトキシ-
 5-メチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1,
 3-ジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) ジメ
 チルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メト
 キシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチ
 ルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメ
 チルシリルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1,

3-ジェニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メ
 チルフェニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル)
 (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、(tert-
 5 tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジェニル) (3-tert-ブチル-2,
 5-ジメトキシフェニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロ
 ロー-6-メトキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジェニ
 ル) ジメチルシラン、

(2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジェニ
 ル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (トリメチルシリ
 10 ルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3, 5
 -ジメチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジ
 メチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (トリメチル
 シリルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブ
 チル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター
 15 1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、

(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリ
 ルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メ
 チル-3-フェニルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジェ
 ニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフ
 20 エニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)
 (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、(3,
 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1,
 3-ジェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシ
 25 フェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラ
 ン、(5-tert-ブチル-3-クロロー-6-メトキシフェニル) (トリメチ
 ルシリルシクロペンター-1, 3-ジェニル) ジメチルシラン、

(インデン-1-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(インデ

ン-2-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(イン
 5 デン-2-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメ
 チルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-
 10 イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチル
 フェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-
 2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イ
 15 ル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニ
 ル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メ
 トキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-
 15 イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、
 (インデン-1-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフ
 エニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-5-メチル
 -3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジ
 20 メチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジ
 メチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メ
 チルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-
 2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ
 アミル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3-
 25 tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジ
 メチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (イン
 デン-2-イル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メ
 トキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(5-tert-
 ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチル

シラン、

(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、
 (9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、
 (9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、
 (9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル)
 (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,
 5-ジアミルフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (シクロペ
 5 ンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-
 ブチル-3-クロロフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシ
 ラン、

(2-アリロキシフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチ
 ルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ1,
 10 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニ
 ル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキ
 シ-3-tert-ブチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル)
 ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニ
 ル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキ
 15 シ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジ
 エニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニ
 ル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキ
 シ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3
 -ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチ
 20 ルシリル-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメ
 チルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (メチルシクロペ
 ンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブ
 チル-5-メトキシフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチ
 ルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル)
 25 (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(2-アリロキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-
 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル)
 (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシ

ラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエ

ニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-
5 3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,
5-ジアミルフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェ
ニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
10 (6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
(2-アリロキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (トリメチル
シリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-
15 3, 5-ジメチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (ト
リメチルシリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリ
ロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシク
ロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ
20 -tert-ブチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンタ-1, 3-ジエ
ニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニ
ル) (トリメチルシリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (トリメチル
シリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-
25 3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (トリメチルシリ
ルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,
5-ジアミルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンタ-1, 3-ジエニル)
ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェ

ニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (トリメチル
シリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(2-アリロキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、 (2-
5 アリロキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキ
シ-3-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、 (2-アリ
ロキシ-3-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、 (2-
アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラ
ン、 (2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (インデン-2-イル) ジ
10 メチルシラン、 (2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (インデン
-1-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニ
ル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3-tert
-ブチル-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、 (2
-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデン-2-
15 イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェ
ニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3, 5-ジ
-tert-ブチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、 (2-
アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (インデン-1-イル) ジメ
チルシラン、 (2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (インデ
20 ン-2-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチ
ルシリルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ
-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチ
ルシラン、 (2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチ
ルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3-
25 tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (インデン-2-イ
ル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (インデ
ン-1-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニ
ル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、 (2-アリロキシ-3-tert

ーブチル-5-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、
(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (インデン
-2-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-
クロロフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-
5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (インデン-2-イル) ジメチル
シラン、

(2-アリロキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメ
チルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (9H-フルオレ
ン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェ
ニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3
-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジ
メチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)

(9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチ
ル-3-フェニルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (9H-フル
オレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル
ジメチルシリル-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチ
ルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (9H-フルオレン
-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-
メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(6-ア
リロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (9H-フルオレン-
9-イル) ジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) ジメチル
(1, 2, 3, 4テトラメチルシクロペンタジエニル) シランなどや、これらの
化合物のメトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシ
リルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更
した化合物、ジメチルシランをジエチルシラン、ジフェニルシラン、ジメトキシ
シランに変更した化合物、シクロペンタジエニルをジメチルシクロペンタジエニ

5 ル、トリメチルシクロペンタジエニル、*n*-プロピルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、イソブチルシクロペンタジエニル、*sec*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデニルに変更した化合物、2-メトキシフェニルを3-フェニル-2-メトキシフェニル、3-トリメチルシリル-2-メトキシフェニル、3-*tert*-ブチルジメチルシリル-2-メトキシフェニルに変更した化合物などが挙げられる。

10 これらの化合物(3)には、その置換基C_pにおけるシクロペンタジエン骨格の置換基の位置や二重結合の位置の相違に由来する複数の異性体が存在することもあるが、本発明における化合物(3)にはこれら全ての異性体が含まれる。

産業上の利用可能性

15 本発明の方法によれば、高価な試剤、低温設備を使用せずに広範囲のシクロペンタジエニル金属塩を、さらにはシクロペンタジエン類を高転化率かつ高選択率で製造することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20 実施例1

テトラメチルシクロペンタジエン1.16g(純度86%、純分1.00g)をテトラヒドロフラン20mlに溶解し、続いて水素化ナトリウム(ヘキサン洗浄品)0.197gとジイソプロピルアミン0.0828gを加え、7時間還流した。

25 反応混合物を室温まで冷却後、ジクロロジメチルシラン3.16gを加え、そのまま30分攪拌し、テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをクロロジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランに変換した。ガスクロマトグラフでクロロジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランを定量す

ることにより、テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率を算出したところ、53%であった。

実施例 2

5 ジイソプロピルアミンの代わりに2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン0.0578 gを用い、還流時間を7時間から5時間にする以外は実施例1と同様の操作を行った。テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率を算出したところ、33%であった。

実施例 3

10 ジイソプロピルアミンの代わりにブチルアミン0.0299 gを用い、還流時間を7時間から5時間にする以外は実施例1と同様の操作を行った。テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率を算出したところ、18%であった。

比較例 1

15 ジイソプロピルアミンを用いない以外は実施例1と同様の操作を行った。テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率を算出したところ、0%であった。

比較例 2

20 水素化ナトリウムとジイソプロピルアミンの代わりにカリウムt-ブトキシド1.84 gを用いる以外は実施例1と同様の操作を行った。テトラメチルシクロペンタジエニルカリウムの収率を算出したところ、0%であった。

実施例 4

25 テトラメチルシクロペンタジエン0.63 gのテトラヒドロフラン溶液15 mlに水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有60%品）0.41 gおよびアニリン0.033 gを加え、40℃で4時間攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル2.8 gを加え、30分攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをペンタメチルシクロペンタジエンに変換した。ガスクロマトグラフ分析によりペンタメチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ0.62 gであったことからテトラメチルシクロペンタジエニルナトリ

ウムの収率は88%であった。

実施例 5

水素化ナトリウムの代わりに水素化カリウム（ミネラルオイル含有35%品）

1. 17 gを用いる以外は実施例4と同様の操作を行った。テトラメチルシクロ
5 ペンタジエニルカリウムの収率を算出したところ、90%であった。

実施例 6

テトラメチルシクロペンタジエン1.34 g（純度91.3%、純分1.22
g）をテトラヒドロフラン6.73 gに溶解させた溶液に水素化ナトリウム（ミ
ネラルオイル含有60%品）0.80 gおよびm-クロロアニリン0.064 g
10 を加え、50℃で1時間攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウム
をテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル2.8 gを加え、30分攪拌してテトラメチルシ
クロペンタジエニルナトリウムをペンタメチルシクロペンタジエンに変換した。
ガスクロマトグラフ分析によりペンタメチルシクロペンタジエンの含量を測定し
15 たところ、テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は83%であっ
た。

実施例 7

テトラメチルシクロペンタジエンの代わりにシクロペンタジエン0.661 g
を、m-クロロアニリンの代わりにブチルアミン0.037 gを用いる以外は実
20 施例6と同様の操作を行った。シクロペンタジエニルナトリウムの収率を算出し
たところ、99%であった。

実施例 8

トリメチルシクロペンタジエン1.08 gをテトラヒドロフラン6.12 gに
溶解させた溶液に水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有60%品）0.80 g
25 およびアニリン0.046 gを加え、50℃で3時間攪拌してトリメチルシクロ
ペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル2.8 gを加え、30分攪拌してトリメチルシク
ロペンタジエニルナトリウムをテトラメチルシクロペンタジエンに変換した。ガ

スクロマトグラフ分析によりテトラメチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ、トリメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は90%であった。

実施例 9

トリメチルシクロペンタジエンの代わりに2-シクロペンタジエニル-2-フルオレニルプロパン2.72 gを、テトラヒドロフラン6.12 gを15.4 gに、水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有60%品）0.80 gを1.60 gに、アニリン0.046 gを0.092 gに、ヨウ化メチル2.8 gを5.6 gにする以外は実施例8と同様の操作を行った。2-シクロペンタジエニル-2-フルオレニルプロパンのジナトリウム塩の収率は93%であった。

実施例 10

トリメチルシクロペンタジエンの代わりにビストリメチルシクロペンタジエニルジメチルシラン2.73 gを、テトラヒドロフラン6.12 gを15.5 gに、水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有60%品）0.80 gを1.60 gに、アニリン0.046 gを0.092 gに、ヨウ化メチル2.8 gを5.6 gにする以外は実施例8と同様の操作を行った。ビストリメチルシクロペンタジエニルジメチルシランのジナトリウム塩の収率は88%であった。

実施例 11

トリメチルシクロペンタジエンの代わりに1,2-ビスインデニルエタン2.58 gを、テトラヒドロフラン6.12 gを14.6 gに、水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有60%品）0.80 gを1.60 gに、アニリン0.046 gを0.092 gに、ヨウ化メチル2.8 gを5.6 gにする以外は実施例8と同様の操作を行った。1,2-ビスインデニルエタンのジナトリウム塩の収率は92%であった。

実施例 12

テトラメチルシクロペンタジエン5.01 gのテトラヒドロフラン溶液45 mlに水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有60%品）3.30 gおよびアニリン0.237 gを加え、40℃で4時間攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル 8.0 g を加え、30 分攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをペンタメチルシクロペンタジエンに変換した。ガスクロマトグラフ分析によりペンタメチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ 4.80 g であったことからテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は 86 % であった。

実施例 13

テトラメチルシクロペンタジエン 5.01 g のテトラヒドロフラン溶液 28 ml に水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有 60 % 品）2.50 g およびアニリン 0.237 g を加え、40 °C で 4 時間攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル 8.0 g を加え、30 分攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをペンタメチルシクロペンタジエンに変換した。ガスクロマトグラフ分析によりペンタメチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ 4.78 g であったことからテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は 85 % であった。

実施例 14

水素化ナトリウム（ミネラルオイル含有 60 wt % 品）0.60 g をテトラヒドロフラン 6.91 g に懸濁させ、25 °C にてアニリン 0.047 g を滴下し、50 °C に昇温した後、10 分攪拌した。この懸濁液を 50 °C に保ったままテトラメチルシクロペンタジエン 1.22 g を滴下し、さらに 1 時間攪拌し、テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムを調製した。この溶液を 20 °C まで冷却した後、（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）クロロジメチルシラン 3.86 g（純度 73 %、純分 2.82 g）のトルエン溶液を滴下し、2 時間攪拌した。

反応混合物に水 3 g を加えた後、溶媒を留去し、残ったオイルにトルエン 10 g および水 3 g を加え分液した。有機層を濃縮して（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ジメチル（2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン 4.97 g（純度 63 %、純分 3.13 g）を得

た。収率は82% (テトラメチルシクロペンタジエンに対する収率) であった。

実施例 15

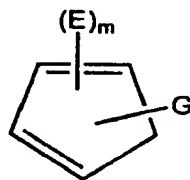
5 水素化カリウム (ミネラルオイル含有35wt%品) 3.00gをテトラヒドロフラン18mlに懸濁させ、10℃にて4-メチルアニリン0.056gを滴下し、10分攪拌後、テトラメチルシクロペンタジエン1.22gをテトラヒドロフラン6mlに溶かした溶液を滴下し、25℃に昇温した後1時間攪拌し、テトラメチルシクロペンタジエニルカリウムを調製した。この溶液に、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジメチルシラン3.99g (純度70.7%, 純分2.82g) をテトラヒドロフラン3mlに溶かした溶液を滴下し、1時間攪拌した。

10 反応混合物に水15ml、ヘキサン15mlを加えて分液し、有機層を濃縮して(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (純分3.23g) を得た。収率は85% (テトラメチルシクロペンタジエンに対する収率) であった。

15

請 求 の 範 囲

1. シクロペンタジエン類と金属水素化物を、アミン化合物の存在下に反応させることを特徴とするシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
2. アミン化合物が、1級アミンまたは2級アミンである請求項1に記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
3. 1級アミンが、1級アニリン類である請求項2に記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
4. アミン化合物の使用量が金属水素化物1モルに対して0.001～2モルである請求項1～3の何れかに記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
5. アミン化合物の使用量が金属水素化物1モルに対して0.01～0.5モルである請求項1～3の何れかに記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
6. 金属水素化物のシクロペンタジエン類1モルに対する使用量が0.5～3モルである請求項1～5の何れかに記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
7. 金属水素化物がミネラルオイル含有品である請求項1～6の何れかに記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
8. 反応温度が10～60℃である請求項1～7の何れかに記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。
9. シクロペンタジエン類が式(2a)：

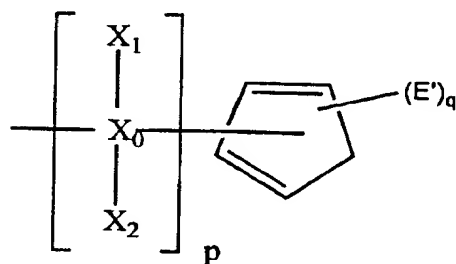


[式中、 m は0～5の整数を表し、 E は、それぞれ独立して同一または互いに相異なり、 (C_1-C_8) アルキル基、フェニル基、ナフチル基を表すか、または (C_1-C_4) アルキル基またはフェニル基より選ばれる置換基を有する3置換のシリル基を表し、相隣り合った酸素原子上に二つの E が存在するとき、それら

はその末端で互いに結合し、シクロペンタジエニル環と縮合したベンゼン環、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を形成していてもよく、

$m = 5$ の時は、Gは水素原子を表し、

$m = 0 \sim 4$ の時は、Gは水素原子または、下記の式 (2b) :

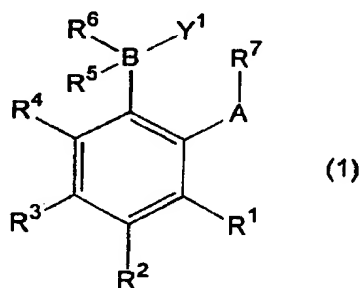


[式中 p は 1 又は 2 の整数を表し、 q は 0 ~ 4 の整数を表し、

X_0 は炭素原子またはケイ素原子を表し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ同一又は相異なり互いに独立して水素原子、 $(C_1 - C_4)$ アルキル基、またはフェニル基を表し、 E' は E と同じ意味を有し、 E からは独立の基を表す。但し、 X_0 がケイ素原子を表すとき、 X_1 、 X_2 はそれぞれ水素原子を表すことはない。]]で表される化合物である請求項 1 ~ 8 の何れか一に記載のシクロペンタジエニル金属塩の製造方法。

10. m が 2 ~ 5 であるかまたは m が 1 であり、G が式 (2b) の基である請求項 9 に記載の製造方法。

11. 一般式 (1) :



(式中、 A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、 B は元素の周期律表の第 14 族の元素を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、フ

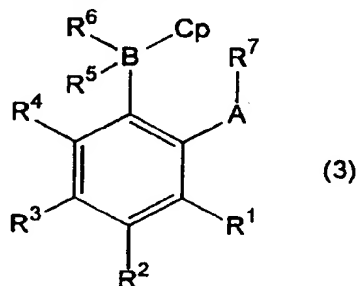
ッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 1～20 の置換シリル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキルオキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリールオキシ基またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素原子数 2～20 の置換アミノ基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は任意に結合して環を形成していてもよい。R⁷はフッ素原子で置換されていてもよい炭化水素基または置換シリル基を示し、Y¹は塩素原子、臭素原子、または沃素原子を示す。）

で示されるハライド化合物および一般式 (2) :



(式中、Cp はシクロペンタジエン骨格を有する基を示す。)

で示されるシクロペンタジエン類を、金属水素化物とアミン化合物の共存下に反応させることを特徴とする一般式 (3) :



(式中、A、B、Cp、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

12. 一般式 (2) で示されるシクロペンタジエン類を金属水素化物とアミン化合物の共存下に反応させ、続いて、一般式 (1) で示されるハライド化合物を反応させることを特徴とする一般式 (3) で示される請求項 11 記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

13. 一般式 (2) で示されるシクロペンタジエン類が請求項 9 に記載の式 (2a) で表される化合物である請求項 11 または 12 に記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

14. アミン化合物が、1級アミンまたは2級アミンである請求項11または12に記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

15. 1級アミンが、1級アニリン類である請求項14に記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

5 16. アミン化合物の使用量が金属水素化物1モルに対して0.001～2モルである請求項12または13に記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

17. アミン化合物の使用量が金属水素化物1モルに対して0.01～0.5モルである請求項12または13に記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

10 18. 金属水素化物の化合物(2)1モルに対する使用量が0.5～3モルである請求項11～13の何れかーに記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

19. 反応温度が10～60℃である請求項11～17の何れかーに記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

20. 金属水素化物がミネラルオイル含有品である請求項11～19の何れかーに記載のシクロペンタジエン誘導体の製造方法。

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN), BEILSTEIN (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-213289, A (Showa Denko K.K.), August 28, 1989 (28. 08. 89), Examples (Family: none)	1-10
A	US, 4492655, A (Rhone-Poulenc, Inc.), January 8, 1985 (08. 01. 85), Examples (Family: none)	1-10
A	"Lectures on Experimental Chemistry Vol. 18: Organometallic Complexes (in Japanese)" edited by The Chemical Society of Japan, Maruzen Co., Ltd., 1991, p.24-26	1-10
A	PLENIO Herbert, "Polycyclopentadienyls", Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 435, p.21-28	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
April 24, 1998 (24. 04. 98)

Date of mailing of the international search report
May 12, 1998 (12. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chem. Abstr., Vol. 112, No. 5, 29 January 1990 (Columbus, OH, USA), page 529, the abstract No. 35314p, LIU Yulong et al., "Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes," Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1989, 10(5), 546-8 (Ch)	11-20
P	WO, 97/3992, A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), February 6, 1997 (06. 02. 97), Claim 6 ; page 26 & JP, 9-87313, A	11-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04,
C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04,
C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), BEILSTEIN (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-213289, A (昭和電工株式会社) 28.8月.1989 (28.08.89) 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	US, 4492655, A (Rhone-Poulenc, Inc.) 8.1月.1985(08. 01.85) 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	社団法人 日本化学会編、第4版実験化学講座18 有機金属錯体、 丸善株式会社、1991、p.24-26	1-10
A	PLENIO Herbert, 'Polycyclopentadienyls', Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 435, p.21-28	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

印

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Chem. Abstr., Vol. 112, No. 5, 29 January 1990 (Columbus, OH, USA), page 529, the abstract No. 35314p, LIU Yulong et al., 'Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes,' Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1989, 10(5), 546-8 (Ch)	11-20
P	WO, 97/3992, A1 (住友化学工業株式会社) 6.2月.1997 (06.02.97) 特許請求の範囲第6項、第26頁 & JP, 9-87313, A	11-20

24.03.98

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 1月14日

REC'D 08 APR 1998

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第005037号

出 願 人
Applicant (s):

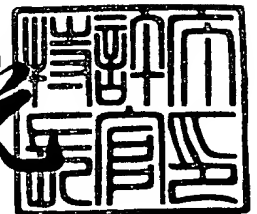
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平09-3113355

【書類名】 特許願

【整理番号】 P147937

【提出日】 平成 9年 1月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/02

【発明の名称】 置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 山内 一宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 織田 佳明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 花岡 秀典

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 渡辺 毅

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 日野 高広

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 惣田 宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 杉田 啓介

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004612

【包括委任状番号】 9203867

【プルーフの要否】 要

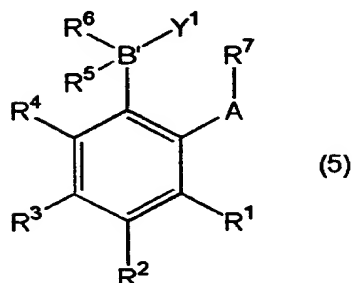
【書類名】 明細書

【発明の名称】 置換シクロペンタジエンル化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(5)



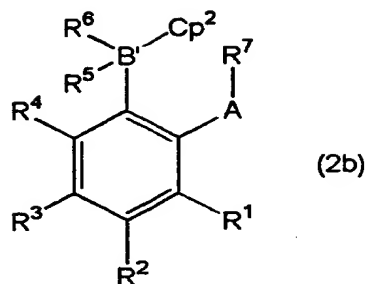
(式中、Aは元素の周期律表の第16族の原子を示し、B'は炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の元素を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリールオキシ基または炭素原子数2~20の2置換アミノ基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は任意に結合して環を形成していてもよい。R⁷はハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基または3置換シリル基を示し、Y¹はハロゲン原子を示す。)

で示されるハライド化合物および一般式(6)



(式中、M²は水素原子を示し、C_p²はシクロペンタジエン骨格を有する基を示す。)

で示されるシクロペンタジエン化合物を、アルカリ金属水素化物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(2b)



(式中、A、B'、Cp²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

【請求項2】

一般式(5)で示されるハライド化合物および一般式(6)で示されるシクロペンタジエン化合物を、アルカリ金属水素化物およびアニリン化合物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(2b)で示される置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

【請求項3】

アニリン化合物が、アニリンである請求項2に記載の置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

【請求項4】

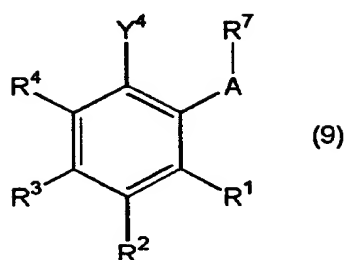
アルカリ金属水素化物の使用量が、シクロペンタジエン化合物に対して0.5～5モル倍である請求項1に記載の置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

【請求項5】

アニリン化合物の使用量が、ハライド化合物に対して1モル倍以下である請求項2に記載の置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

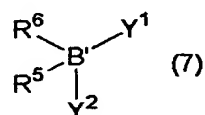
【請求項6】

一般式 (9)



(式中、Y⁴はハロゲン原子を示し、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁷はそれぞれ前記と同じ意味示す。)

で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式 (7)



(式中、Y²はハロゲン原子を示し、B'、R⁵、R⁶、Y¹はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるジハライド化合物を、有機アルカリ金属化合物および一般式 (12)



(式中、R⁸はハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基または3置換シリル基を示し、Y³はハロゲン原子を示す。)

で示されるハライド化合物の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (5) で示されるハライド化合物の製造方法。

【請求項7】

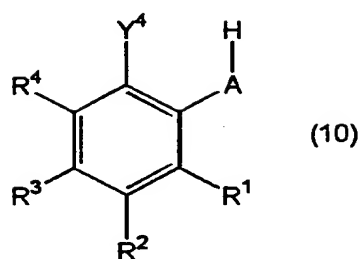
有機アルカリ金属化合物の使用量が、ハロゲン化アリール化合物に対して0.1～5モル倍である請求項5に記載のハライド化合物の製造方法。

【請求項8】

ハライド化合物の使用量が、ハロゲン化アリール化合物に対して0.1～2モル倍である請求項5に記載のハライド化合物の製造方法。

【請求項9】

一般式 (10)



(式中、A、R¹、R²、R³、R⁴、Y⁴はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式 (11)



(式中、Y⁵はハロゲン原子を示し、R⁷は前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化物を、アルカリ金属化合物および水の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (9) で示されるハロゲン化アリール化合物の製造方法

【請求項 10】

アルカリ金属化合物が、アルカリ金属の無機塩である請求項 9 に記載のハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【請求項 11】

アルカリ金属の無機塩が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸化物またはアルカリ金属炭酸水素化物である請求項 10 に記載のハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【請求項 12】

アルカリ金属化合物の使用量が、一般式 (1) で示されるハロゲン化アリール化合物に対して 0.5 ~ 3 モル倍である請求項 9 に記載のハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【請求項 13】

水の使用量が、一般式 (1) で示されるハロゲン化アリール化合物に対して 0.1 ~ 50 重量倍である請求項 9 に記載のハロゲン化アリール化合物の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

既に、メタロセン錯体を用いるオレフィン重合体の製造法については多くの報告がなされている。例えば、特開昭58-19309号公報において、メタロセン錯体とアルミノキサンを用いたオレフィン重合体の製造方法に関して報告されている。このビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド及びメチルアルミノキサンを用いた触媒でオレフィン重合を行うと、得られるオレフィン重合体の分子量が低いという問題があった。この問題を改良するために、WO87/02370号公報において、少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物と遷移金属化合物との反応物を用いることが報告されている。しかし、その報告にある2, 2'-チオビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）チタンジクロライド及びメチルアルミノキサンを用いた系においても、特開平5-230133号公報に記載の2, 2'-チオビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）チタンジクロライド、トリイソブチルアルミニウム及びトリフェニルメタンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素を用いた系においても、分子量は改良されるものの、その活性は工業的観点からは低いという問題点があった。

また、既知のメタロセン錯体、例えば、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル（tert-ブチルアミド）（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライドなどは、芳香族炭化水素溶媒には可溶であるが、飽和炭化水素溶媒には不溶であるという問題があるため、かかる錯体を含む重合触媒は飽和炭化水素系溶媒を用いて重合体を製造することができなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような状況に鑑み、工業的観点で重要なオレフィン重合の工業プロセスにおいて効率的な反応温度で高活性で、飽和炭化水素溶媒に可溶な錯体を提供し、その錯体を含有する高活性なオレフィン重合用触媒と、それを用いたオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

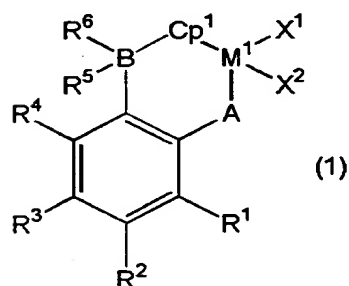
【0004】

本発明者らは上記の目的を達成するために、遷移金属錯体及びオレフィン重合用触媒について鋭意研究を続けてきた。その結果、ヘテロ原子を置換基に持つ芳香環とシクロペンタジエニル環を共有結合基で連結した配位子を持つ、飽和炭化水素溶媒に可溶な遷移金属錯体を発見し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、一般式（1）



（式中、 M^1 は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Aは元素の周期律表の第16族の原子を示し、Bは元素の周期律表の第14族の原子を示す。 Cp^1 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基または炭素原子数2～20の2置換アミノ基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は任意に結合して環を形成してい

てもよい。)

で示される遷移金属錯体(以下、化合物〔1〕と称する。)およびそれを含む重合触媒を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

化合物〔1〕において、 M^1 で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改定版1989)の第4族の遷移金属原子であり、例えばチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。

【0007】

Aとして示される元素の周期律表の第16族の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子である。

【0008】

Bとして示される元素の周期律表の第14族の原子としては、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられる。

【0009】

置換基 Cp^1 として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、例えば η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ネオペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-オクチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -フェニルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ナフチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -エチルインデニル基、 η^5 -n-ブ

ロピルインデニル基、 η^5 -イソプロピルインデニル基、 η^5 -n-ブチルインデニル基、 η^5 -sec-ブチルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルインデニル基、 η^5 -n-ペンチルインデニル基、 η^5 -ネオペンチルインデニル基、 η^5 -n-ヘキシルインデニル基、 η^5 -n-オクチルインデニル基、 η^5 -n-デシルインデニル基、 η^5 -フェニルインデニル基、 η^5 -メチルフェニルインデニル基、 η^5 -ナフチルインデニル基、 η^5 -トリメチルシリルインデニル基、 η^5 -トリエチルシリルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルインデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -エチルフルオレニル基、 η^5 -ジエチルフルオレニル基、 η^5 -n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -イソプロピルフルオレニル基、 η^5 -ジイソプロピルフルオレニル基、 η^5 -n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -n-ペンチルフルオレニル基、 η^5 -ネオペンチルフルオレニル基、 η^5 -n-ヘキシルフルオレニル基、 η^5 -n-オクチルフルオレニル基、 η^5 -n-デシルフルオレニル基、 η^5 -n-ドデシルフルオレニル基、 η^5 -フェニルフルオレニル基、 η^5 -ジ-フェニルフルオレニル基、 η^5 -メチルフェニルフルオレニル基、 η^5 -ナフチルフルオレニル基、 η^5 -トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -トリエチルシリルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくは η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -フルオレニル基などである。

【0010】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示される。

【0011】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-エイコシル基などが挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基である。

【0012】

これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などが挙げられる。

【0013】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数7~20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基

、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(4, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げら、好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0014】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル

ル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0015】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基としては、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20の2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリー*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリー*n*-ブチルシリル基、トリー*sec*-ブチルシリル基、トリー*tert*-ブチルシリル基、トリーイソブチルシリル基、*tert*-ブチル-ジメチルシリル基、トリー*n*-ペンチルシリル基、トリー*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0016】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基である。

これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0017】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、(*n*-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、好ましくはベ

ンジルオキシ基である。

これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0018】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 におけるアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、2,3,4-トリメチルフェノキシ基、2,3,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,6-トリメチルフェノキシ基、2,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、3,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチルフェノキシ基、2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などの炭素数6~20のアリールオキシ基などが挙げられる。

これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0019】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 における炭素原子数2~20の2置換アミノ基とは2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数2~20のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~10の2置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミ

ノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などが挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基である。

【0020】

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は任意に結合して環を形成していてもよい。

【0021】

置換基 X^1 、 X^2 として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子である。

R^1 として好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の置換シリル基である。

【0022】

かかる化合物〔1〕としては、例えばメチレン（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メトキシ-

2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0023】

メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0024】

メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキ

シー-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0025】

メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0026】

メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキ

シ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0027】

メチレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0028】

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0029】

イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0030】

イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペン

タジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0031】

イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0032】

イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリル

シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0033】

イソプロピリデン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0034】

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

【0035】

ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

【0036】

ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（t

tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0037】

ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

【0038】

ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3，5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

【0039】

ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3，5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドなどや、これらの化

化合物のチタニウムをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物、クロライドを
 ブロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、*n*-ブトキシド、
 イソプロポキシドに変更した化合物、(シクロペンタジエニル)を(ジメチルシ
 クロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(*n*-ブチルシ
 クロペンタジエニル)、(*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニ
 ル)、(インデニル)に変更した化合物、3, 5-ジメチル-2-フェノキシを
 2-フェノキシ、3-メチル-2-フェノキシ、3, 5-ジ-*tert*-ブチル
 -2-フェノキシ、3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ、3-*tert*-
 ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ、3-トリメチルシリル-2-フェノ
 キシに変更した化合物、メチレンをジエチルメチレンに変更した化合物などとい
 った一般式(1)におけるBが炭素原子である遷移金属錯体ならびに

【0040】

ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロ
 ライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキ
 シ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3,
 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シ
 クロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジ
 クロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル
 -5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シ
 クロペンタジエニル)(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-フェノキシ)チタ
 ニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(5-メチル-
 3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シ
 クロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2
 -フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニ
 ル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロ
 ライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-5
 -メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シク
 ロペンタジエニル)(3-*tert*-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チ
 タニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジ

アミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0041】

ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0042】

ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェ

ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0043】

ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ

ライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0044】

ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0045】

ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ)

チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

【0046】

ジメチルシリル（インデニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（インデニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（インデニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（インデニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（インデニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（インデニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（インデニル）（5-メチル

-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

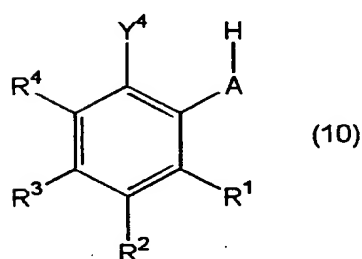
【0047】

ジメチルシリル (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライドなどや、これらの化合物の (シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチル

シクロペンタジエニル)、(エチルシクロペンタジエニル)、(n-プロピルシクロペンタジエニル)、(イソプロピルシクロペンタジエニル)、(sec-ブチルシクロペンタジエニル)、(イソブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(フェニルシクロペンタジエニル)、(メチルインデニル)、(フェニルインデニル)に変更した化合物、2-フェノキシを3-フェニル2-フェノキシ、3-トリメチルシリル-2-フェノキシ、3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシに変更した化合物、ジメチルシリルをジエチルシリル、ジフェニルシリル、ジメトキシシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物、クロリドをブロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、n-ブトキシド、イソプロポキシドに変更した化合物といった一般式(1)におけるBが炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移金属錯体が挙げられる。

【0048】

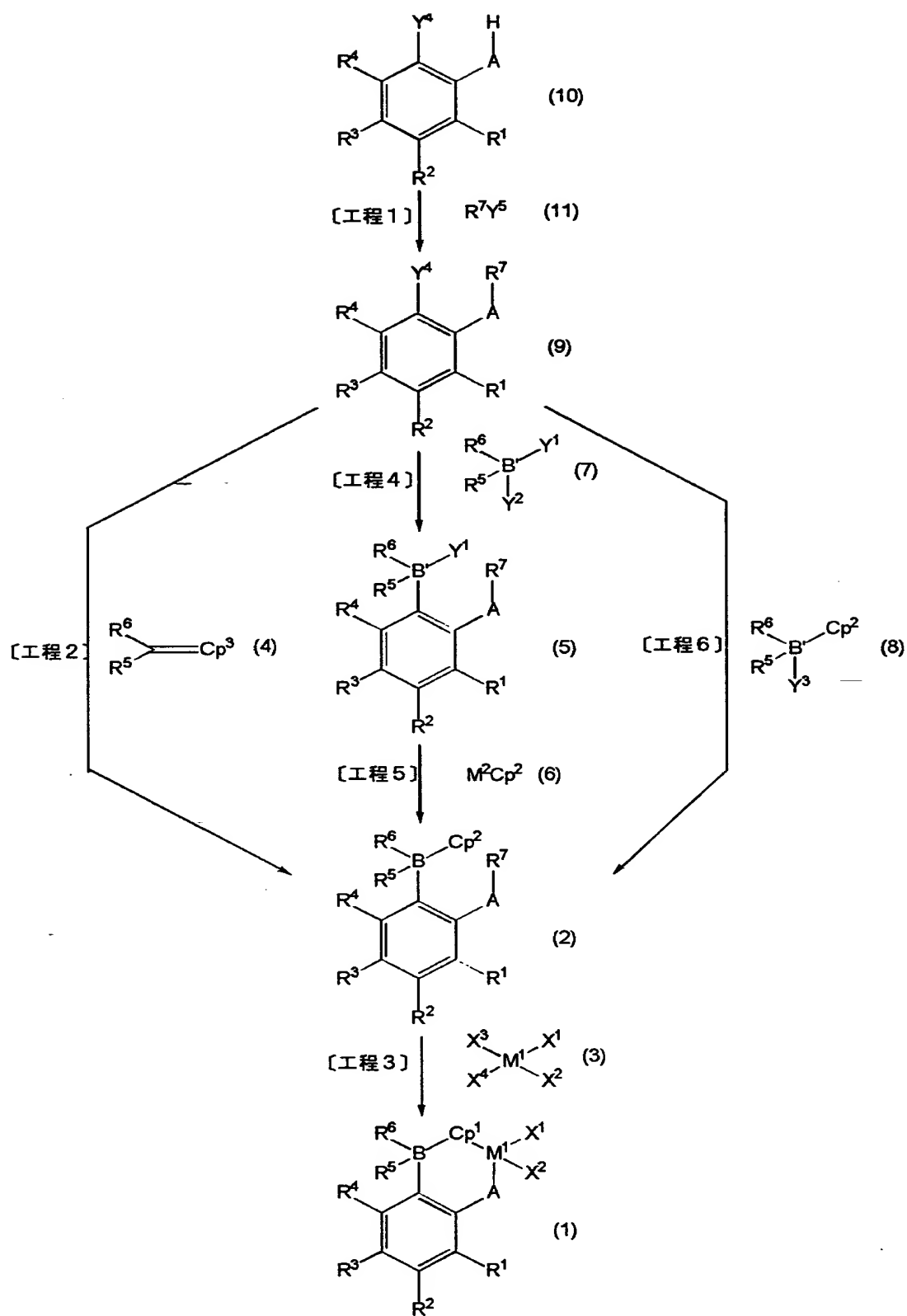
化合物〔1〕は、一般式(10)



(式中、 Y^4 はハロゲン原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化アリール化合物(以下、化合物〔10〕と称する。)を出発原料とする下記の3工程もしくは4工程からなる方法によって製造することができる。

【0049】



【0050】

化合物〔10〕において置換基 Y^4 として示されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0051】

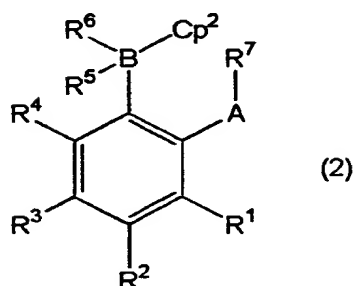
かかる化合物〔10〕としては、例えば2-ブロモフェノール、2-ブロモ-6-メチルフェノール、2-ブロモ-4, 6-ジメチルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ブロモ-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-ブロモ-6-トリメチルシリルフェノール、2-ブロモ-4-メチル-6-トリメチルシリルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチルジメチルシリルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルフェノール、2-ブロモ-6-フェニルフェノール、2-ブロモ-4-メチル-6-フェニルフェノール4, 6-ジアミル-2-ブロモフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-クロロフェノールおよび上記各化合物のブロモをクロロ、アイオドに変更した化合物などが挙げられる。

【0052】

以下、各工程について詳細に説明する。

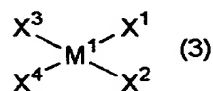
〔工程3〕

一般式(2)



(式中、 Cp^2 はシクロペンタジエン骨格を有する基を示し、 R^7 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基または3置換シリル基を示す。A、B、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される置換シクロペンタジエニル化合物(以下、化合物〔2〕と称する。)および塩基を反応させたのち、一般式(3)



(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立にそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、または炭素原子数2~20の2置換アミノ基を示す。 M^1 、 X^1 、 X^2 はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される遷移金属化合物(以下、化合物〔3〕と称する。)を反応させて化合物〔1〕を製造する工程。

【0053】

化合物〔2〕において置換基 Cp^2 で示されるシクロペンタジエン骨格を有する基としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-プロピルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、n-ブチル

シクロペンタジエニル基、sec-ブチルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、n-ペンチルシクロペンタジエニル基、ネオペンチルシクロペンタジエニル基、n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、n-オクチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、ナフチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、ジメチルインデニル基、エチルインデニル基、n-プロピルインデニル基、イソプロピルインデニル基、n-ブチルインデニル基、sec-ブチルインデニル基、tert-ブチルインデニル基、n-ペンチルインデニル基、ネオペンチルインデニル基、n-ヘキシルインデニル基、n-オクチルインデニル基、n-デシルインデニル基、フェニルインデニル基、メチルフェニルインデニル基、ナフチルインデニル基、トリメチルシリルインデニル基、トリエチルシリルインデニル基、tert-ブチルジメチルシリルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、メチルフルオレニル基、ジメチルフルオレニル基、エチルフルオレニル基、ジエチルフルオレニル基、n-プロピルフルオレニル基、ジ-n-プロピルフルオレニル基、イソプロピルフルオレニル基、ジイソプロピルフルオレニル基、n-ブチルフルオレニル基、sec-ブチルフルオレニル基、tert-ブチルフルオレニル基、ジ-n-ブチルフルオレニル基、ジ-sec-ブチルフルオレニル基、ジ-tert-ブチルフルオレニル基、n-ペンチルフルオレニル基、ネオペンチルフルオレニル基、n-ヘキシルフルオレニル基、n-オクチルフルオレニル基、n-デシルフルオレニル基、n-ドデシルフルオレニル基、フェニルフルオレニル基、ジ-フェニルフルオレニル基、メチルフェニルフルオレニル基、ナフチルフルオレニル基、トリメチルシリルフルオレニル基、ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、トリエチルシリルフルオレニル基、tert-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくはシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、フルオレニル基、インデニル基などである。

【0054】

置換基 R^7 として示される炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、ホモアリル基、ヘキセニル基、デセニル基などの炭素原子数2~10のアルケニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基などのアルコキシアルキル基、ベンジル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基などの炭素原子数7~12のアラルキル基などが例示される。これらの炭化水素基はいずれもハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子で置換された炭化水素基としては、例えば2-クロロ-2-プロペニル基などが挙げられる。

3置換シリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリ-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などが例示される。かかる置換基 R^7 の中でも、収率よく化合物〔1〕を製造し得る点でアルケニル基、特にアリル基が好ましい。

【0055】

かかる化合物〔2〕としては、例えば2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシベンゼン、2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、3-tert-ブチル-1-クロロ-5-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-4-メトキシベンゼン、2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ

-1, 4-ジエニル) メチル] -1-メトキシベンゼン、

【0056】

2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、

【0057】

1-メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-6-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジ

メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0058】

2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(4-tert-ブチルシクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、

【0059】

1-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メト

キシ-4-メチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-2-フェニル-6-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0060】

1-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-2-フェニル-6-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メ

チル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0061】

2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-1-メトキシベンゼン、

【0062】

2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-1-メトキシ-6-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロ

ペンター-1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル] - 2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル] - 2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル] - 1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル] - 4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル] - 1-メトキシベンゼン

【0063】

1-アリロキシ-2- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] - 4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] - 4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] - 2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] - 5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] - 5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] - 4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-3-tert-ブチル-1-クロロ-5- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6- [(シクロペンター-1, 4-ジエニル) メチル] ベンゼン、

【0064】

1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0065】

1-アリロキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1

, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0066】

1-アリロキシ-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[1-(4-tert-ブチルシクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0067】

1-アリロキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-ter

t-ブチル-4-メチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-フェニル-6-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

【0068】

1-アリロキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-フェニル-6-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-1-トリメチルシリル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンター-1,

4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、

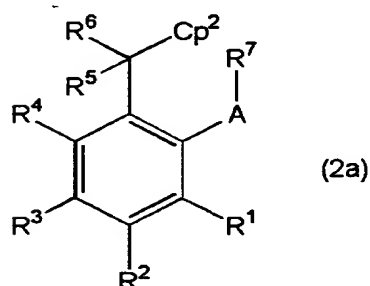
【0069】

1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-2-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル] ベンゼン、

【0070】

1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル]

]-6-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンター1,4-ジエニル)-1,1-ジフェニルメチル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[(シクロペンター1,4-ジエニル)-1,1-ジフェニルメチル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[(シクロペンター1,4-ジエニル)-1,1-ジフェニルメチル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[(シクロペンター1,4-ジエニル)-1,1-ジフェニルメチル]ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[(シクロペンター1,4-ジエニル)-1,1-ジフェニルメチル]ベンゼンなどや、これらの化合物のメトキシもしくはアリロキシを、エトキシ、ベンジルオキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、シクロペンター1,4-ジエニルをジメチルシクロペンター1,4-ジエニル、トリメチルシクロペンター1,4-ジエニル、n-ブチルシクロペンター1,4-ジエニル、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンター1,4-ジエニル、インデニル、フルオレニルに変更した化合物、1-メトキシベンゼンを1-メトキシ-6-メチルベンゼン、1-メトキシ-4,6-ジ-tert-ブチルベンゼン、1-メトキシ-4-メチル-6-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシベンゼン、2-メトキシ-1-トリメチルシリルベンゼンに変更した化合物などといった一般式(2a)



(式中、Cp²、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される置換シクロペンタジエニル化合物(以下、化合物[2a]と称する。)
)ならびに

【0071】

(シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、
 (シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、
 (シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、
 (シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0072】

(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
 (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (メチルシ

クロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (メチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (メチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0073】

(2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエ

ニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0074】

(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0075】

(2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0076】

(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0077】

(インデン-1-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、

(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、

【0078】

(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (

9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)(9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、(3,5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)(9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル)(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル)(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)(9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、(3,5-ジアミル-2-メトキシフェニル)(9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2,5-ジメトキシフェニル)(9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル)(9H-フルオレン-9-イル)ジメチルシラン、

【0079】

(2-アリロキシフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジメチルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジアミルフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル)(シクロペンタ-1,3-ジエニル)ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル

-3-クロロフェニル) (シクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0080】

(2-アリロキシフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0081】

(2-アリロキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1,

3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0082】

(2-アリロキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (tert-ブチルシク

ロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0083】

(2-アリロキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

【0084】

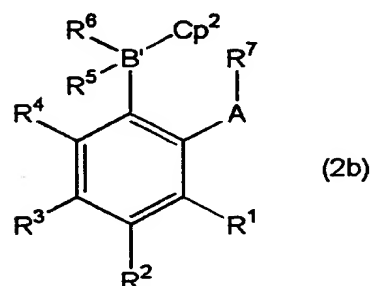
(2-アリロキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-ア

リロキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン

【0085】

(2-アリロキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
 (2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメ
 チルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (9H-フルオレ
 ン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェ
 ニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3
 -tert-ブチル-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジ
 メチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (9
 H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル
 -3-フェニルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2
 -アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (9H-フルオ
 レン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジ
 メチルシリル-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチル
 シラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (9H-フルオレン-
 9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メ
 トキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(6-アリ
 ロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (9H-フルオレン-9
 -イル) ジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) ジメチル
 (1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランなどや、これらの化
 合物のメトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシリ
 ルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更し
 た化合物、ジメチルシランをジエチルシラン、ジフェニルシラン、ジメトキシシ
 ランに変更した化合物、シクロペンタジエニルをジメチルシクロペンタジエニル
 、トリメチルシクロペンタジエニル、n-プロピルシクロペンタジエニル、イソ
 プロピルシクロペンタジエニル、n-ブチルシクロペンタジエニル、イソブチル
 シクロペンタジエニル、sec-ブチルシクロペンタジエニル、tert-ブチ
 ルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチ
 ルインデニルに変更した化合物、2-メトキシフェニルを3-フェニル-2-メ

トキシフェニル、3-トリメチルシリル-2-メトキシフェニル、3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシフェニルに変更した化合物などといった一般式(2b)



(式中、B' は炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の元素を示し、A、Cp²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)で示される置換シクロペンタジエニル化合物(以下、化合物〔2b〕と称する。)が挙げられる。

【0086】

これらの化合物〔2〕には、その置換基Cp²におけるシクロペンタジエン骨格の置換基の位置や二重結合の位置の相違に由来する複数の異性体が存在することもあるが、本発明における化合物〔2〕にはこれら全ての異性体が含まれる。

【0087】

化合物〔3〕において置換基X³、X⁴として示される水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアリールオキシ基、炭素原子数2~20の2置換アミノ基としては、化合物〔1〕において置換基X¹、X²として前記したと同様のものがそれぞれ挙げられる。

【0088】

かかる化合物〔3〕としては、例えば四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化

チタンなどのハロゲン化チタン、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン、ジクロロビス（ジメチルアミノ）チタン、トリクロロ（ジメチルアミノ）チタニウム、テトラキス（ジエチルアミノ）チタンなどのアミドチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、ジクロロジイソプロポキシチタン、トリクロロイソプロポキシチタンなどのアルコキシチタンおよび上記各化合物のチタンをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物などが挙げられ、その使用量は化合物〔2〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.7～1.5モル倍の範囲である。

【0089】

塩基としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などが挙げられ、その使用量は化合物〔2〕に対して通常0.5～5モル倍の範囲である。

【0090】

また、塩基と共にアミン化合物を用いることもできる。かかるアミン化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-デシルアミン、アニリン、エチレンジアミンなどの第1級アミン化合物、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、ピロリジン、ヘキサメチルジシラザン、ジフェニルアミンなどの第2級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリフェニルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*-メチルピロリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの第3級アミン化合物が挙げられる。かかるアミン化合物の使用量は塩基に対して通常10モ

ル倍以下、好ましくは0.5～10モル倍、さらに好ましくは1～3モル倍の範囲である。

【0091】

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔2〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは3～50重量倍の範囲である。

【0092】

本工程は通常、溶媒に化合物〔2〕および塩基を加えたのち化合物〔3〕を加えることによって行うことができる。化合物〔2〕および塩基を加えた後に固体が析出することがあるが、この場合には、反応系から取り出した該固体を前記と同様の溶媒に加え、次いで化合物〔3〕を加えてもよい。また、溶媒に化合物〔2〕、塩基および化合物〔3〕を同時に加えてもよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80～100℃の範囲である。

反応系は遮光されていることが化合物〔1〕の収率の点で好ましい。

【0093】

得られた反応混合物から通常の方法、例えば生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して化合物〔1〕を析出させたのち、これを濾取する方法などによって目的の化合物〔1〕を得ることができる。

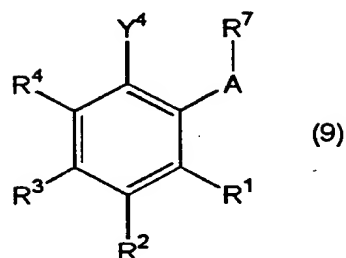
【0094】

上記の〔工程1〕に用いる化合物〔2〕には、前記したように化合物〔2a〕と化合物〔2b〕とがあるが、化合物〔2a〕は以下に示すとおり、〔工程2〕を経て製造することができる。

【0095】

〔工程2〕

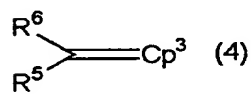
一般式(9)



(式中、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、Y⁴はそれぞれ前記と同じ意味を示す。

)

で示されるハロゲン化アリール化合物(以下、化合物〔9〕と称する。)および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを反応させたのち一般式(4)



(式中、Cp³はシクロペンタジエニリデン骨格を有する基を示し、R⁵、R⁶はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるシクロペンタジエニリデン化合物(以下、化合物〔4〕と称する。))を反応させ、次いで水を反応させて化合物〔2a〕を製造する工程。

【0096】

化合物〔9〕としては1-ブロモ-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3-メチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジメチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-3-フェニルベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-3-トリメチルシリルベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルベンゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルベン

ゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシベンゼン、1-
ブロモ-3-tert-ブチル-5-クロロ-2-メトキシベンゼン、3, 5-
ジアミル-1-ブロモ-2-メトキシベンゼン、

【0097】

2-アリロキシ-1-ブロモベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-メチ
ルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3, 5-ジメチルベンゼン、2-ア
リロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブ
ロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブ
ロモ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-
3-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-5-メチル-3-フェニ
ルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-トリメチルシリルベンゼン、2-
アリロキシ-1-ブロモ-5-メチル-3-トリメチルシリルベンゼン、2-
アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリルベンゼン、2-
アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルベ
ンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メトキシベ
ンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-クロロベン
ゼン、2-アリロキシ-3, 5-ジアミル-1-ブロモベンゼン、1-アリロキ
シ-2-ブロモナフタレンなどが例示される。

また、メトキシもしくはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、tert-
ブチルジメチルシリルオキシ、トリメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変
更した化合物、ブロモをクロロ、アイオドに変更した化合物も同様に例示できる
。

【0098】

化合物〔4〕において置換基Cp³として示されるシクロペンタジエニリデン骨格を有する基としては、例えばシクロペンタジエニリデン基、メチルシクロペンタジエニリデン基、ジメチルシクロペンタジエニリデン基、トリメチルシクロペンタジエニリデン基、テトラメチルシクロペンタジエニリデン基、エチルシクロペンタジエニリデン基、*n*-プロピルシクロペンタジエニリデン基、イソプロピルシクロペンタジエニリデン基、*n*-ブチルシクロペンタジエニリデン基、*sec*-ブチルシクロペンタジエニリデン基、*tert*-ブチルシクロペンタジエニリデン基、*n*-ペンチルシクロペンタジエニリデン基、ネオペンチルシクロペンタジエニリデン基、*n*-ヘキシルシクロペンタジエニリデン基、*n*-オクチルシクロペンタジエニリデン基、フェニルシクロペンタジエニリデン基、ナフチルシクロペンタジエニリデン基、トリメチルシリルシクロペンタジエニリデン基、トリエチルシリルシクロペンタジエニリデン基、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニリデン基、インデニリデン基、メチルインデニリデン基、ジメチルインデニリデン基、エチルインデニリデン基、*n*-プロピルインデニリデン基、イソプロピルインデニリデン基、*n*-ブチルインデニリデン基、*sec*-ブチルインデニリデン基、*tert*-ブチルインデニリデン基、*n*-ペンチルインデニリデン基、ネオペンチルインデニリデン基、*n*-ヘキシルインデニリデン基、*n*-オクチルインデニリデン基、*n*-デシルインデニリデン基、フェニルインデニリデン基、メチルフェニルインデニリデン基、ナフチルインデニリデン基、トリメチルシリルインデニリデン基、トリエチルシリルインデニリデン基、*tert*-ブチルジメチルシリルインデニリデン基、テトラヒドロインデニリデン基、フルオレニリデン基、メチルフルオレニリデン基、ジメチルフルオレニリデン基、エチルフルオレニリデン基、ジエチルフルオレニリデン基、*n*-プロピルフルオレニリデン基、*γ*-*n*-プロピルフルオレニリデン基、イソプロピルフルオレニリデン基、*γ*-イソプロピルフルオレニリデン基、*n*-ブチルフルオレニリデン基、*sec*-ブチルフルオレニリデン基、*tert*-ブチルフルオレニリデン基、*γ*-*n*-ブチルフルオレニリデン基、*γ*-*sec*-ブチルフルオレニリデン基、*γ*-*tert*-ブチルフルオレニリデン基、*n*-ペンチルフルオレニリ

デン基、ネオペンチルフルオレニリデン基、*n*-ヘキシルフルオレニリデン基、*n*-オクチルフルオレニリデン基、*n*-デシルフルオレニリデン基、*n*-ドデシルフルオレニリデン基、フェニルフルオレニリデン基、ジフェニルフルオレニリデン基、メチルフェニルフルオレニリデン基、ナフチルフルオレニリデン基、トリメチルシリルフルオレニリデン基、ビス-トリメチルシリルフルオレニリデン基、トリエチルシリルフルオレニリデン基、*tert*-ブチルジメチルシリルフルオレニリデン基などが挙げられ、好ましくはシクロペンタジエニリデン基、メチルシクロペンタジエニリデン基、*tert*-ブチルシクロペンタジエニリデン基、テトラメチルシクロペンタジエニリデン基、インデニリデン基、フルオレニリデン基などである。

【0099】

かかる化合物〔4〕としては、例えば5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-*tert*-ブチル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ

-1, 3-ジエン、2-tert-ブチルジメチルシリル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンター-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンター-1, 3-ジエンなどが挙げられる。

化合物〔4〕の使用量は化合物〔9〕に対して通常は0.5～3モル倍、好ましくは0.7～1.5モル倍の範囲である。

【0100】

有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなど有機リチウム化合物などが挙げられる。

かかる有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5～5モル倍の範囲であり、有機アルカリ金属化合物の使用量は0.9～2.2モル倍の範囲、金属マグネシウムの使用量は0.9～1.2モル倍の範囲であることがそれぞれ好ましい。

【0101】

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは3～50重量倍の範囲である。

【0102】

本工程は通常、溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加え、次いで化合物〔4〕を加えたのち水もしくは酸性水溶液

を加えることにより行うことができるが、溶媒に化合物〔9〕、化合物〔4〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを同時に加えたのち水もしくは酸性水溶液を加えてもよい。反応温度は通常 -100°C 以上溶媒の沸点以下であり、有機アルカリ金属化合物を用いる場合は $-80\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが、金属マグネシウムを用いる場合は $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であることがそれぞれ好ましい。

酸性水溶液としては、例えば塩化アンモニウム水溶液、塩酸などが挙げられる。水もしくは酸性水溶液の使用量は用いた化合物〔9〕に対して通常 $1\sim 200$ 重量倍、好ましくは $3\sim 50$ 重量倍の範囲である。

【0103】

なお、金属マグネシウムを用いる場合、開始剤を併用することによって、反応を速やかに開始することができる。かかる開始剤としては、例えば臭素、ヨウ素などの分子状ハロゲン、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどのアルキルハロゲン化物、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタンなどのアルキルジハロゲン化物などが挙げられ、その使用量は金属マグネシウムに対して通常 $0.00001\sim 0.1$ モル倍の範囲である。

【0104】

得られた反応混合物を有機層と水層とに分液して、有機層として化合物〔2a〕の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

【0105】

化合物〔2a〕は、かくして得られる溶液のまま次の〔工程3〕に用いられてもよいし、該溶液から取り出されたのち次の〔工程3〕に用いられてもよい。

化合物〔2a〕の溶液から化合物〔2a〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し、乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔2a〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

【0106】

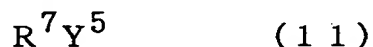
なお、溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加え、次いで化合物〔4〕を加えた後、または溶媒に化合物〔9〕、化合物〔4〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加えた後に固体が析出した場合には、反応系から取り出した該固体を〔工程3〕において使用し得る溶媒に加えたのち化合物〔3〕を加えることによって、化合物〔1〕を製造することもできる。

【0107】

上記の〔工程2〕に用いる化合物〔9〕は以下に示すとおり、〔工程1〕を経て製造することができる。

〔工程1〕

化合物〔10〕および一般式（11）



（式中、 Y^5 はハロゲン原子を示し、 R^7 は前記と同じ意味を示す。）

で示されるハロゲン化物（以下、化合物〔11〕と称する。）をアルカリ金属化合物および水の存在下に反応させて化合物〔9〕を製造する工程。

【0108】

化合物〔11〕において置換基 Y^5 で示されるハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0109】

かかる化合物〔11〕としては、例えばメチルブロマイド、エチルブロマイド、ビニルブロマイド、アリルブロマイド、2-クロロ-2-プロペニルブロマイド、2-ブロモ-2-プロペニルブロマイド、2-メチル-2-プロペニルブロマイド、ホモアリルブロマイド、ヘキセニルブロマイド、デセニルブロマイドおよび上記各化合物のブロマイドをクロライド、イオダイドに変更した化合物などが挙げられる。化合物〔11〕の使用量は化合物〔10〕に対して通常0.5～5モル倍、好ましくは0.9～3.3モル倍の範囲である。

【0110】

アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水

酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸化物、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素化物などのアルカリ金属の無機塩基が挙げられ、その使用量は化合物〔10〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.9～1.5モル倍の範囲である。水の使用量は化合物〔10〕に対して通常0.1～50重量倍の範囲である。

これらのアルカリ金属化合物および水は、予め混合してアルカリ金属化合物水溶液として用いられることが好ましい。

【0111】

反応に際して触媒を用いてもよい。かかる触媒としては、例えばベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリー-n-プロピルアンモニウムクロライド、ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-プロピルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドおよび上記各化合物のクロライドをブロマイド、アイオダイドに変更した化合物などの4級アンモニウム塩などが挙げられ、その使用量は化合物〔10〕に対して通常0.00001～0.5モル倍、好ましくは0.0001～0.1モル倍の範囲である。

【0112】

反応に際して溶媒を用いてもよく、かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒やメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール系溶媒といったプロトン性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、そ

の使用量は化合物〔10〕に対して通常1~200重量倍、好ましくは5~30重量倍の範囲である。

【0113】

本工程は、例えば水およびアルカリ金属化合物を混合して水溶液としたのちに化合物〔10〕を加え、次いで化合物〔11〕を加えることによって行うことができ、触媒を用いる場合には水およびアルカリ金属化合物を混合して水溶液とし、触媒を加えたのち化合物〔10〕を加え、次いで化合物〔11〕を加えればよい。また溶媒を用いる場合には水およびアルカリ金属化合物を混合して水溶液としたのちに溶媒を加え、次いで触媒を加えたのち化合物〔10〕を加え、化合物〔11〕を加えればよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは0~100℃の範囲である。

【0114】

得られた反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えたのち有機層と水層とに分液して、有機層として化合物〔9〕の溶液を得る。先の反応における水の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合などには、該反応混合物にさらに水を加えた後に分液すればよい。

【0115】

化合物〔9〕は、このようにして得られた溶液のまま次の工程に用いてもよいが、通常は該溶液から取り出して用いられる。

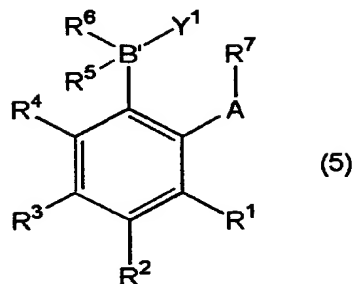
化合物〔9〕の溶液から化合物〔9〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔9〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

【0116】

一方、化合物〔2b〕は以下に示すとおり〔工程5〕を経て製造することができる。

〔工程 5〕

一般式 (5)



(式中、 Y^1 はハロゲン原子を示し、A、 B' 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハライド化合物(以下、化合物〔5〕と称する。)および一般式(6)



(式中、 M^2 は水素原子を示し、 $C p^2$ は前記と同じ意味を示す。)

で示されるシクロペンタジエン化合物(以下、化合物〔6〕と称する。)を、アルカリ金属水素化物の存在下に反応させて化合物〔2b〕を製造する工程。

【0117】

化合物〔5〕において置換基 Y^1 として示されるハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示される。

【0118】

かかる化合物〔5〕としてはクロロ(2-メトキシフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3-メチルフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)クロロジメチルシラン、(3,5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-3-フェニルフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)クロロジメチル

シラン、クロロ(2-メトキシ-3-トリメチルシリルフェニル)ジメチルシラン、クロロ(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)ジメチルシラン、(3,5-ジアミル-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2,5-ジメトキシフェニル)クロロジメチルシラン、(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、

【0119】

(2-アリロキシ-フェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジメチルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-フェニルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジアミルフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル)クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-クロロフェニル)クロロジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル)クロロジメチルシランなどが例示される。

また、メトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、クロロジメチルシランをクロロジエチルシラン、クロロジフェニルシラン、クロロジメトキシシラン、プロモジメチルシラン、ジメチルヨードシランに変更した化合物も同様に例示できる。

【0120】

化合物〔6〕としては、例えばシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、*n*-プロピルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、*tert*-ブチルシクロペンタジエン、*n*-ブチルシクロペンタジエン、*sec*-ブチルシクロペンタジエン、イソブチルシクロペンタジエン、ジ-*tert*-ブチルシクロペンタジエン、*n*-ヘキシルシクロペンタジエン、フェニルシクロペンタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエン、インデン、メチルインデン、テトラヒドロインデン、フェニルインデン、フルオレンなどが挙げられる。かかる化合物〔6〕の使用量は化合物〔5〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.9～1.1モル倍の範囲である。

【0121】

アルカリ金属水素化物としては、例えば水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどが挙げられ、その使用量は化合物〔6〕に対して通常0.5～5モル倍、好ましくは0.9～2モル倍の範囲である。

【0122】

反応に際してはさらにアニリン化合物が存在すると反応速度が向上するため、好ましい。

アニリン化合物とはアニリンや、アニリンのベンゼン環、窒素原子に置換基を有する化合物である。ベンゼン環における置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などが挙げられる。窒素原子における置換基としては、例えば前記したと同様のアルキ

ル基などが挙げられる。

【0123】

かかる置換基を有するアニリン化合物としては、例えばクロロアニリン、ブromoアニリン、フルオロアニリン、ジクロロアニリン、ジブromoアニリン、ジフルオロアニリン、トリクロロアニリン、トリブromoアニリン、トリフルオロアニリン、テトラクロロアニリン、テトラブromoアニリン、テトラフルオロアニリン、ペンタクロロアニリン、ペンタフルオロアニリン、ニトロアニリン、ジニトロアニリン、ヒドロキシアニリン、フェニレンジアミン、アニシジン、ジメトキシアニリン、トリメトキシアニリン、エトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリエトキシアニリン、*n*-プロポキシアニリン、イソプロポキシアニリン、*n*-ブトキシアニリン、*sec*-ブトキシアニリン、イソブトキシアニリン、*t*-ブトキシアニリン、フェノキシアニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、*n*-プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、*n*-ブチルアニリン、*sec*-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、*t*-ブチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジ-*n*-プロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-*n*-ブチルアニリン、ジ-*sec*-ブチルアニリン、ジイソブチルアニリン、ジ-*t*-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、ジイソプロピルアニリン、フェニルアニリン、ベンジルアニリン、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸メチルエステル、アミノ安息香酸エチルエステル、アミノ安息香酸*n*-プロピルエステル、アミノ安息香酸イソプロピルエステル、アミノ安息香酸*n*-ブチルエステル、アミノ安息香酸イソブチルエステル、アミノ安息香酸*sec*-ブチルエステル、アミノ安息香酸*t*-ブチルエステル、ナフチルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、ジフェニルアミン、*N*-メチルクロロアニリン、*N*-メチルブromoアニリン、*N*-メチルフルオロアニリン、*N*-メチルアニシジン、*N*-メチルメチルアニリン、*N*-メチルエチルアニリン、*N*-メチル-*n*-プロピルアニリン、*N*-メチルイソプロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルクロロアニリン、*N*, *N*-ジメチルブromoアニリン、*N*, *N*-ジメチルフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニシジン、*N*-メチルメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルエチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-*n*-プロ

ピルアニリン、N, N-ジメチルイソプロピルアニリンなどが挙げられる。かかるアニリン化合物を用いる場合、その使用量は化合物〔5〕に対して通常1モル倍以下、好ましくは0.01~5モル倍の範囲である。

【0124】

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔5〕に対して通常1~200重量倍、好ましくは5~30重量倍の範囲である。

【0125】

本工程は、例えば溶媒中でアルカリ金属水素化物および化合物〔6〕を混合した後、化合物〔5〕を加えることによって行われる。アニリン化合物を用いる場合にはアルカリ金属水素化物、アニリン化合物および化合物〔6〕を混合した後、化合物〔5〕を加えればよく、好ましくはアルカリ金属水素化物およびアニリン化合物を混合した後に化合物〔6〕を加え、次いで化合物〔5〕を加えればよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下であり、好ましくは-80~35℃の範囲である。

【0126】

得られた反応混合物に水または塩化アンモニウム水溶液もしくは塩酸などの酸性水溶液などを加えたのち、有機層と水層とに分液し、有機層として化合物〔2b〕の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

【0127】

化合物〔2b〕は、このようにして得られた溶液のまま次の〔工程3〕に用いられてもよいし、該溶液から取り出したのち用いてもよい。

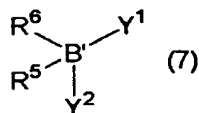
化合物〔2b〕の溶液から化合物〔2b〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し、乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔2b〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

【0128】

上記の〔工程5〕において用いる化合物〔5〕は以下に示すとおり〔工程4〕を経て製造することができる。

〔工程4〕

化合物〔9〕および一般式(7)



(式中、 Y^2 はハロゲン原子を示し、 B' 、 R^5 、 R^6 、 Y^1 はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるジハライド化合物(以下、化合物〔7〕と称する。)を有機アルカリ金属化合物および一般式(12)



(式中、 R^8 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基または3置換シリル基を示し、 Y^3 はハロゲン原子を示す。)

で示されるハライド化合物(以下、化合物〔12〕と称する。)の存在下に反応させて化合物〔5〕を製造する工程。

【0129】

化合物〔9〕は前記したとおり、〔工程1〕を経て製造することができる。その場合、得られた化合物〔9〕は分液によって有機層として得た溶液のまま用いてもよいし、該溶液から取り出して用いてもよい。

【0130】

化合物〔7〕において置換基 Y^2 として示されるハロゲン原子としては、例え

ば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など挙げられる。

【0131】

かかる化合物〔7〕としてはジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロロジエチルシラン、ジクロロジ-*n*-プロピルシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジクロロジビニルシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ジクロロジベンジルシラン、ジクロロクロロメチルメチルシラン、ジブロモジメチルシラン、ジヨードジメチルシランなどが例示される。

化合物〔7〕の使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5～50モル倍、好ましくは0.9～5モル倍の範囲である。

【0132】

有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどが挙げられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常0.1～5モル倍、好ましくは0.5～2モル倍の範囲である。

【0133】

化合物〔12〕において置換基 R^8 における炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、ホモアリル基、ヘキセニル基、デセニル基などの炭素原子数2～10のアルケニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基などのアルコキシアルキル基、ベンジル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基などの炭素原子数7～12のアラルキル基などが例示される。これらの炭化水素基はいずれもハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子で置換された炭化水素基としては、例えば2-クロロ-2-プロペニル基などが挙げられる。3置換シリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル

基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などが例示される。

【0134】

置換基R⁸における3置換シリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリ-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などが例示される。

【0135】

置換基Y³で示されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、要素原子などが挙げられる。

【0136】

かかる化合物〔12〕としては、例えばメチルブロマイド、エチルブロマイド、プロピルブロマイド、ヘキシルブロマイド、デシルブロマイド、ビニルブロマイド、アリルブロマイド、プロペニルブロマイド、2-メチル-2-プロペニルブロマイド、ホモアリルブロマイド、ヘキセニルブロマイド、デセニルブロマイド、メトキシメチルブロマイド、メトキシエトキシメチルブロマイド、ベンジルブロマイド、(4-メチルフェニル)メチルブロマイド、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチルブロマイド、2-クロロ-2-プロペニルブロマイドおよび上記各化合物のブロマイドをクロライド、イオダイドなどに変更した化合物、

【0137】

トリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、トリ-n-プロピルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、トリ-n-ブチルシリルクロライド、トリ-sec-ブチルシリルクロライド、トリ-tert-ブチルシリルクロライド、トリイソブチルシリルクロライド、tert-ブチルジメチルシリルクロライド、トリ-n-ペンチルシリルクロライド、トリ-n-ヘキシルシリルクロライド、トリシクロヘキシルシリルクロライド、トリフェ

ニルシリルクロライド、トリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、トリー n -プロピルシリルクロライド、トリーソプロピルシリルクロライド、トリー n -ブチルシリルクロライド、トリー sec -ブチルシリルクロライド、トリー $tert$ -ブチルシリルクロライド、トリーイソブチルシリルクロライド、 $tert$ -ブチル-ジメチルシリルクロライド、トリー n -ペンチルシリルクロライド、トリー n -ヘキシルシリルクロライド、トリシクロヘキシルシリルクロライド、トリフェニルシリルクロライドおよび上記各化合物のクロライドをブロマイド、イオダイドなどに変更した化合物などが挙げられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常0.01~5モル倍、好ましくは0.1~2モル倍の範囲である。

【0138】

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われ、かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常1~200重量倍、好ましくは5~30重量倍の範囲である。

【0139】

本工程は、例えば溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属化合物を加えたのち化合物〔12〕を加え、次いで化合物〔7〕を加えることによって行われる。反応温度は-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-50~40℃の範囲である。

【0140】

かくして得られる化合物〔5〕は、得られた反応混合物のまま次の〔工程5〕

に用いてもよいが、該反応混合物を濃縮して得た残渣として用いてもよいし、該反応混合物から取り出して用いてもよい。

反応混合物から化合物〔5〕を取り出すには、例えば該反応混合物を濃縮して得た残渣をトルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などの疎水性溶媒に溶解し、不溶分を濾別したのち溶媒留去すればよい。かくして得られた化合物〔5〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

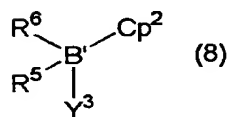
【0141】

また、化合物〔2b〕は以下に示すとおり、〔工程6〕を経て製造することもできる。

【0142】

〔工程6〕

化合物〔9〕および一般式（8）



（式中、 Y^3 はハロゲン原子を示し、 B' 、 Cp^2 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

で示されるハライド化合物（以下、化合物〔8〕と称する。）を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させて化合物〔2b〕を製造する工程。

【0143】

化合物〔9〕は、前記したとおり〔工程1〕を経て製造することができる。その場合、得られた化合物〔9〕は分液によって有機層として得た溶液のまま用いてもよいし、該溶液から取り出して用いてもよい。

【0144】

化合物〔8〕において置換基 Y^3 として示されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0145】

かかる化合物〔8〕としては、例えばクロロ（シクロペンタジエニル）ジメチルシラン、クロロジメチル（メチルシクロペンタジエニル）シラン、クロロジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、クロロジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、クロロ（*tert*-ブチルシクロペンタジエニル）ジメチルシラン、クロロジメチル（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）シラン、（インデン-1-イル）クロロジメチルシラン、（インデン-2-イル）クロロジメチルシラン、クロロ（9H-フルオレン-9-イル）ジメチルシランなどが挙げられる。また、これらの化合物のシクロペンタジエニルをジメチルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*sec*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、*n*-プロピルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、イソブチルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデン-1-イルまたはメチルインデン-2-イルに置き換えた化合物、ジメチルをジエチル、ジフェニル、ジメトキシに置き換えた化合物、クロロをブロモ、ヨードに置き換えた化合物も同様に例示できる。

かかる化合物〔8〕の使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.9～1.2モル倍の範囲である。

【0146】

有機アルカリ金属化合物としてはメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物などが例示される。

有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムの使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5～5モル倍であり、有機アルカリ金属化合物の使用量は0.9～2.2モル倍の範囲、金属マグネシウムの使用量は0.9～1.2モル倍の範囲であることがそれぞれ好ましい。

【0147】

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常1~200重量倍、好ましくは5~30重量倍の範囲である。

【0148】

本工程は、例えば溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを加えたのち、化合物〔8〕を加えることにより行うこともでき、溶媒に化合物〔9〕、化合物〔8〕および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを同時に加えることにより行うこともできる。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下であり、有機アルカリ金属化合物を用いる場合は-78℃~40℃の範囲、金属マグネシウムを用いる場合は10~100℃の範囲であることがそれぞれ好ましい。

【0149】

なお、金属マグネシウムを用いる場合、開始剤を併用することによって反応を速やかに開始することができる。かかる開始剤としては、例えば臭素、ヨウ素などの分子状ハロゲン、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどのアルキルハロゲン化物、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタンなどのアルキルジハロゲン化物などが挙げられ、その使用量は金属マグネシウムに対して通常0.00001~0.1モル倍の範囲である。

【0150】

得られた反応混合物に水または塩化アンモニウム水溶液もしくは塩酸などの酸性水溶液を加えたのち、有機層と水層とに分液し、有機層として化合物〔2b〕

の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

【0151】

化合物〔2b〕は、このようにして得られた溶液のまま次の〔工程3〕に用いてもよいし、該溶液から取り出したのち用いてもよい。

化合物〔2b〕の溶液から化合物〔2b〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し、乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔2b〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

【0152】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、ヘテロ原子を置換基に持つ芳香環とシクロペンタジエニル環を共有結合基で連結した配位子を持つ、飽和炭化水素溶媒に可溶な錯体、及び該錯体を含有する、工業的に有効な温度において高活性なオレフィン重合用触媒が得られる。また該触媒は、高分子量で、組成分布の狭いオレフィン重合体、特に線状低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムおよびエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを効率よく製造することができる。

【0153】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

【0154】

(1) 極限粘度 $[\eta_1]$: 得られた共重合体 100 mg を、135℃のテトラリン 50 ml に溶解させ、135℃に保持された湯浴中にセットされた、ウベローデ型粘度計を用い、当該サンプルが溶解したテトラリン溶液の落下速度から求めた。

【0155】

(2) 極限粘度 $[\eta_2]$: 得られた共重合体 300 mg を 100 ml のキシレンに溶解し、約 3 mg/ml 濃度として、次いで当該溶液を 1/2、1/3、1/5 にキシレンにより希釈し、3 水準の濃度の試料を調製した。測定は、70℃に保持された油浴中にセットされた、ウベローデ型粘度計を用い、当該サンプルが溶解したキシレン溶液の落下速度から求めた。

【0156】

(3) 共重合体中の α -オレフィン含有量 : 得られたポリマー中の α -オレフィン含量は、赤外吸収スペクトルから求めた。尚、測定並びに計算は、文献（赤外吸収スペクトルによるポリエチレンのキャラクタリゼーション、高山、宇佐美等著。又は、Die Makromolekulare Chemie, 177, 461(1976) McRae, M. A., Madams W. F.）記載の方法に準じ、 α -オレフィン由来の特性吸収例えば、1375 cm^{-1} （プロピレン）、772 cm^{-1} を利用して実施した。

短鎖分岐度（SCB）は、1000 炭素当たりの短鎖分岐数として表した。

【0157】

(4) 共重合体中のジオレフィン含有量 : 共重合体中にジオレフィンが存在する場合には、(3) 同様に赤外吸収スペクトルにより、使用したジオレフィン由来の特性ピークを利用し定量を実施した。例えば、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）を使用した場合には、1688 cm^{-1} （ENB の 2 重結合由来の

ピーク)のピークを利用し定量を実施した。

【0158】

(5) 共重合体の融点：セイコーSSC-5200を用いて、以下の条件により求めた。

昇温：40℃から150℃(10℃/分)、5分間保持

冷却：150℃から10℃(5℃/分)、10分間保持

測定：10℃から160℃(5℃/分)

【0159】

(6) 分子量及び分子量分布：ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフ(ウォーターズ社製 150, C)を用い、以下の条件により求めた。

カラム：TSK gel GMH-HT

測定温度：145℃ 設定

測定濃度：10mg/10ml-オルトジクロルベンゼン

【0160】

(7) 配位子及び錯体の構造：¹H-NMR測定(Bruker社製 AM-400)により確認した。

【0161】

実施例1

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンの製造

攪拌機を備えた1.0Lの4つ口フラスコに、アセトン181g、2-ブロモ-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール87.6g(88.9%純度)、およびアリルブロマイド42.9gを加えた。この溶液に、15℃で、23%NaOH水溶液61.0gを5時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で一晩攪拌した。反応終了後、水36gを加え、アセトンを留去し、トルエン145g、水36gを加え、水層と有機層とを分けた。該有機層を7wt%硫酸ナトリウム水溶液(155g)で洗浄し、溶媒を留去して、褐色オイル(純度92%)として2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン(99g、収率100%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.38(s, 9H), 2.27(s, 3H), 4.57(dt, 2H, $J=2, 5\text{Hz}$), 5.29(dq, 1H, $J=2, 11\text{Hz}$), 5.49(dq, 1H, $J=2, 17\text{Hz}$), 6.13(ddt, 1H, $J=5, 11, 17\text{Hz}$), 7.07(d, 1H, $J=2\text{Hz}$), 7.25(d, 1H, $J=2\text{Hz}$)

マススペクトル (EI, M/e) 282, 269, 241, 226, 203, 162, 147, 122, 91, 41

【0162】

実施例2

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンの製造

攪拌機を備えた200mLの4つ口フラスコに、アセトン31gおよび2-ブロモ-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール12.5g (96.3%純度)を加えた。この溶液に室温で23%NaOH水溶液9.96gを5分間かけて滴下した後、アリルブロマイド6.85gを5分間かけて滴下し、その後3時間攪拌した。反応終了後、水100gおよび酢酸0.15gを加え中和した後、トルエン100gを加え水層と有機層とに分けた。該有機層を水100gで洗浄し、溶媒を留去して、褐色オイル(純度92.9%)として2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン(14.9g、収率94.6%)を得た。

【0163】

実施例3

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンの製造

攪拌機を備えた200mLの4つ口フラスコに、アセトン31g、2-ブロモ-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール12.7g (96.3%純度)およびアリルブロマイド6.86gを加えた。この溶液に室温で23%NaOH水溶液9.84gを4時間かけて滴下し、その後2時間攪拌した。反応終了後、水100gおよび酢酸0.10gを加え中和した後、トルエン100gを加え水層と有機層とに分けた。該有機層を水100gで洗浄し、溶媒を留去して、褐色オイル(純度92.6%)として2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン(15.3g、収率95.7%)を得た。

【0164】

実施例4

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (2.83 g) のヘキサン溶液 (11 g) 中に、-10℃で、n-ブチルリチウムの15%ヘキサン溶液 (6.49 g) を2時間で滴下し、-10℃にて30分間攪拌した。

上で得られた混合物中に-10℃にて臭化アリル (0.625 g) を15分間で滴下し、その後15分間攪拌し、ジクロロジメチルシラン (5.81 g) を2時間で滴下し、20℃に昇温後二時間攪拌を続けた。濃縮後、残さにヘキサン (10 ml) を加えて濾過し、濾液から減圧下に溶媒を留去して、薄黄色オイルを得た。内部標準法によるガスクロマトグラフィー分析により、64.6%の(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシランの生成を確認した。

NMRデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.73(s,6H), 1.38(s,9H), 2.33(s,3H), 4.40-5.54(m,2H), 5.25-5.65(m,2H), 5.95-6.18(m,1H), 7.25(d,1H, $J=2\text{Hz}$), 7.30(d,1H, $J=2\text{Hz}$)
 マススペクトル (EI, m/e) 296, 281, 253, 245, 220, 205, 189, 161, 145, 128, 115, 93, 75, 41

【0165】

実施例5

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシランの製造

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (2.83 g) のヘキサン溶液 (11 g) 中に、-10℃で、n-ブチルリチウムの15%ヘキサン溶液 (6.62 g) を2時間で滴下し、-10℃にて30分間攪拌した。

次いで、-10℃に冷却し、同温度下でトリメチルシリルクロロシラン (0.

466 g) を15分間で滴下し、その後15分間攪拌し、ジクロロジメチルシラン (5.81 g) を2時間で滴下し、20℃に昇温後2時間攪拌を続けた。濃縮後、残さにヘキサン (10 ml) を加えて濾過し、濾液から減圧下に溶媒を留去して、うすい黄色オイルを得た。内部標準法によるガスクロマトグラフィー分析により、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジメチルシランを確認した (収率85.9%)。

【0166】

実施例6

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの製造

水素化ナトリウム (60 wt %品、純分0.36 g) をテトラヒドロフラン (6.91 g) に懸濁させ、25℃にてアニリン (0.047 g) を滴下し、50℃に昇温した後、10分攪拌した。この懸濁液を50℃に保ったままテトラメチルシクロペンタジエン (1.22 g) を滴下し、さらに1時間攪拌し、テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムを調製した。この溶液を20℃まで冷却した後、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジメチルシラン (純度73%, 純分2.82 g) のトルエン溶液を滴下し、2時間攪拌した。

反応混合物に水 (3 g) を加えた後、溶媒を留去し、残ったオイルにトルエン (10 g) および水 (3 g) を加え分液した。有機層を濃縮して (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (純度63%, 純分3.13 g) を得た。収率は85% (テトラメチルシクロペンタジエンに対する収率) であった。

【0167】

実施例7

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの製造

水素化カリウム (35 wt %品、純分1.05 g) をテトラヒドロフラン (18 ml) に懸濁させ、10℃にてテトラメチルシクロペンタジエン (1.22 g

)をテトラヒドロフラン(6 ml)に溶かした溶液を滴下し、25℃に昇温した後1時間攪拌し、テトラメチルシクロペンタジエニルカリウムを調製した。この溶液に、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシラン(純度70.7%, 純分2.82 g)をテトラヒドロフラン(3 ml)に溶かした溶液を滴下し、1時間攪拌した。

反応混合物に水(15 ml)、ヘキサン(15 ml)を加えて分液し、有機層を濃縮して(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン(純分2.77 g)を得た。収率は79%(テトラメチルシクロペンタジエンに対する収率)であった。

【0168】

参考例1

ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの製造

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン(0.96 g)とトリエチルアミン(0.70 ml)とを含有するクロロベンゼン溶液(10 ml)に、-78℃で、n-ブチルリチウムの1.56 Mヘキサン溶液(1.61 ml)を滴下し、その後、2時間かけて室温まで昇温し、更に6時間攪拌した。

得られた混合物を-78℃に冷却し、四塩化チタニウム(0.276 ml)のクロロベンゼン溶液(3 ml)を加えた。得られた混合物を、遮光下に室温まで3時間かけて昇温し、1時間攪拌後、更に1時間かけて120℃まで昇温し、35時間攪拌した。

反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去して赤褐色固体を得た。この固体をヘキサントルエン混合溶媒より再結晶して、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの赤色針状結晶(0.58 g、収率50%)を得た。

【0169】

参考例2

内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン1リットル、 α -オレフィンとしてヘキセン-1を10 ml 仕込み、水素100 mmHgを加え、反応器を80℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6 kg/cm²に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム1.0 mmolを投入し、続いてジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド2.0 μ molを投入し、続いてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート3.0 μ molを投入した。80℃に温度を調節しながら、30分間重合を行った。

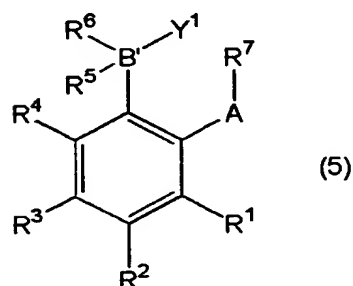
重合の結果、SCB=27.2、 $[\eta_1]=1.69$ 、分子量(Mw)=99000、分子量分布(Mw/Mn)=1.9、融点が83.1℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1 mol当たり、1時間当たり、 1.50×10^7 g製造した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オレフィン重合の工業プロセスにおいて効率的な反応温度で高活性で、飽和炭化水素溶媒に可溶な錯体を提供する。

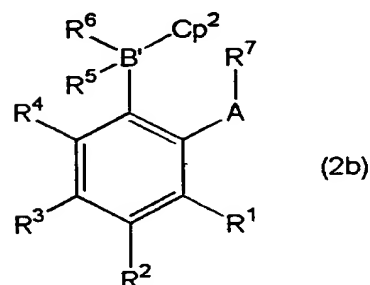
【解決手段】 一般式(5)



で示されるハライド化合物および一般式(6)



で示されるシクロペンタジエン化合物を、アルカリ金属水素化物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(2b)



で示される置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100093285
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 久保山 隆
【選任した代理人】
【識別番号】 100094477
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 神野 直美

特平 9-005037

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社

24.03.98

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 1月14日

REC'D 08 APR 1998

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第005036号

出 願 人
Applicant (s):

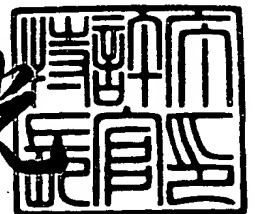
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3113354

【書類名】 特許願

【整理番号】 P147938

【提出日】 平成 9年 1月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/02

【発明の名称】 置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 山内 一宏

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 織田 佳明

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 花岡 秀典

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 渡辺 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 日野 高広

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 惣田 宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 杉田 啓介

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004612

【包括委任状番号】 9203867

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

置換シクロペンタジエニル化合物とアルカリ金属水素化物を、アニリン化合物の存在下に反応させることを特徴とする置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法。

【請求項2】

アニリン化合物が、アニリンである請求項1に記載の置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法。

【請求項3】

アニリン化合物の使用量がアルカリ金属水素化物に対して0.001～2モル倍である請求項1に記載の置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法。

【請求項4】

アルカリ金属水素化物の使用量が0.5～5モル倍である請求項1に記載の置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

置換シクロペンタジエニル化合物金属塩は医薬、農薬などの分野で利用される重要な中間化合物である。

従来、かかる置換シクロペンタジエニル化合物金属塩を置換シクロペンタジエニル化合物とアルカリ金属化合物とから製造しようとする、反応速度が遅いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、置換シクロペンタジエニル化合物金属塩を短い反応時間で製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、置換シクロペンタジエニル化合物とアルカリ金属水素化物とをアニリン化合物の存在下に反応させることにより目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、置換シクロペンタジエニル化合物とアルカリ金属水素化物を、アニリン化合物の存在下に反応させることを特徴とする置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

置換シクロペンタジエニル化合物とはシクロペンタジエニル骨格を有する化合物であって、例えばシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、*n*-プロピルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、*n*-ブチルシクロペンタジエン、*s*-ブチルシクロペンタジエン、*t*-ブチルシクロペンタジエン、*n*-ペンチルシクロペンタジエン、ネオペンチルシクロペンタジエン、*n*-ヘキシルシクロペンタジエン、*n*-オクチルシクロペンタジエン、フェニルシクロペンタジエン、ナフチルシクロペンタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、トリエチルシリルシクロペンタジエン、*t*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエン、インデン、メチルインデン、ジメチルインデン、エチルインデン、*n*-プロピルインデン、イソプロピルインデン、*n*-ブチルインデン、*s*-ブチルインデン、*t*-ブチルインデン、*n*-ペンチルインデン、ネオペンチルインデン、*n*-ヘキシルインデン、*n*-オクチルインデン、*n*-デシルインデン、フェニルインデン、メチルフェニルインデン、ナフチルインデン、トリメチルシリルインデン、トリエチルシリルインデン、*t*-ブチルジメチルシリルインデン、テトラヒドロインデン、フルオレン、メチルフルオレン、ジメチルフルオレン、エチルフルオレン、ジエチルフルオレン、*n*-プロピルフルオレン、*γ*-*n*-プロピルフルオレン、イソプロ

ピルフルオレン、ジイソプロピルフルオレン、*n*-ブチルフルオレン、*s*-ブチルフルオレン、*t*-ブチルフルオレン、ジ-*n*-ブチルフルオレン、ジ-*s*-ブチルフルオレン、ジ-*t*-ブチルフルオレン、*n*-ペンチルフルオレン、ネオペンチルフルオレン、*n*-ヘキシルフルオレン、*n*-オクチルフルオレン、*n*-デシルフルオレン、*n*-ドデシルフルオレン、フェニルフルオレン、ジ-フェニルフルオレン、メチルフェニルフルオレン、ナフチルフルオレン、トリメチルシリルフルオレン、ビス-トリメチルシリルフルオレン、トリエチルシリルフルオレン、*t*-ブチルジメチルシリルフルオレンなどが挙げられる。

【0006】

アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどが挙げられ、その使用量は置換シクロペンタジエニル化合物に対して通常0.5~5モル倍、好ましくは0.9~2.0モル倍の範囲である。

【0007】

アニリン化合物とはアニリンや、アニリンのベンゼン環、窒素原子に置換基を有する化合物である。ベンゼン環における置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などが挙げられる。窒素原子における置換基としては、例えば前記したと同様のアルキル基などが挙げられる。

【0008】

かかる置換基を有するアニリン化合物としては、例えばクロロアニリン、ブromoアニリン、フルオロアニリン、ジクロロアニリン、ジブromoアニリン、ジフルオロアニリン、トリクロロアニリン、トリブromoアニリン、トリフルオロアニリン、テトラクロロアニリン、テトラブromoアニリン、テトラフルオロアニリン、

ペンタクロロアニリン、ペンタフルオロアニリン、ニトロアニリン、ジニトロアニリン、ヒドロキシアニリン、フェニレンジアミン、アニシジン、ジメトキシアニリン、トリメトキシアニリン、エトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリエトキシアニリン、*n*-プロポキシアニリン、イソプロポキシアニリン、*n*-ブトキシアニリン、*sec*-ブトキシアニリン、イソブトキシアニリン、*t*-ブトキシアニリン、フェノキシアニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、*n*-プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、*n*-ブチルアニリン、*sec*-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、*t*-ブチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジ-*n*-プロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-*n*-ブチルアニリン、ジ-*sec*-ブチルアニリン、ジイソブチルアニリン、ジ-*t*-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、ジイソプロピルアニリン、フェニルアニリン、ベンジルアニリン、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸メチルエステル、アミノ安息香酸エチルエステル、アミノ安息香酸*n*-プロピルエステル、アミノ安息香酸イソプロピルエステル、アミノ安息香酸*n*-ブチルエステル、アミノ安息香酸イソブチルエステル、アミノ安息香酸*sec*-ブチルエステル、アミノ安息香酸*t*-ブチルエステル、ナフチルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、ジフェニルアミン、*N*-メチルクロロアニリン、*N*-メチルブromoアニリン、*N*-メチルフルオロアニリン、*N*-メチルアニシジン、*N*-メチルメチルアニリン、*N*-メチルエチルアニリン、*N*-メチル-*n*-プロピルアニリン、*N*-メチルイソプロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルクロロアニリン、*N*, *N*-ジメチルブromoアニリン、*N*, *N*-ジメチルフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニシジン、*N*-メチルメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルエチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-*n*-プロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルイソプロピルアニリンなどが挙げられ、その使用量はアルカリ金属水素化物に対して通常0.001~2モル倍、好ましくは0.01~0.5モル倍の範囲である。

【0009】

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、

ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒が挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は置換シクロペンタジエニル化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは5~30重量倍の範囲である。

【0010】

反応に際しては、例えば溶媒中で置換シクロペンタジエニル化合物およびアルカリ金属水素化物とアニリン化合物を混合してよいし、予めアルカリ金属水素化物とアニリン化合物を混合した後に置換シクロペンタジエニル化合物を加えてもよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下であり、好ましくは-80~100℃の範囲である。かかる反応によって目的の置換シクロペンタジエニル化合物金属塩が生成する。

かくして得られた置換シクロペンタジエニル化合物金属塩は、通常は反応混合物のまま用いられる。

【0011】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、置換シクロペンタジエニル化合物とアルカリ金属水素化物とから置換シクロペンタジエニル金属塩を短い反応時間で製造することができる。

【0012】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0013】

実施例1

テトラメチルシクロペンタジエン(0.63g)のテトラヒドロフラン溶液(15ml)に水素化ナトリウム(0.41g、オイル中60%品)およびアニリ

ン (0.033 g) を加え、40℃で4時間攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル (2.0 g) を加え、30分攪拌してテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムをペンタメチルシクロペンタジエンに変換した。ガスクロマトグラフ分析によりペンタメチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ0.62 gであったことからテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は88%であった。

【0014】

実施例2

tert-ブチルシクロペンタジエン (5.11 g) のテトラヒドロフラン溶液 (45 ml) に水素化ナトリウム (3.30 g、オイル中60%品) およびアニリン (0.237 g) を加え、40℃で4時間攪拌してtert-ブチルシクロペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル (8.0 g) を加え、30分攪拌してtert-ブチルシクロペンタジエニルナトリウムをメチル-tert-ブチルシクロペンタジエンに変換した。ガスクロマトグラフ分析によりメチル-tert-ブチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ4.80 gであったことからtert-ブチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は86%であった。

【0015】

実施例3

メチルシクロペンタジエン (3.28 g) のテトラヒドロフラン溶液 (28 ml) に水素化ナトリウム (2.50 g、オイル中60%品) およびアニリン (0.237 g) を加え、40℃で4時間攪拌してメチルシクロペンタジエニルナトリウムをテトラヒドロフラン溶液として得た。

この反応溶液にヨウ化メチル (8.0 g) を加え、30分攪拌してメチルシクロペンタジエニルナトリウムをジメチルシクロペンタジエンに変換した。ガスクロマトグラフ分析によりジメチルシクロペンタジエンの含量を測定したところ3.30 gであったことからテトラメチルシクロペンタジエニルナトリウムの収率は86%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 置換シクロペンタジエニル化合物金属塩を短い反応時間で製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 置換シクロペンタジエニル化合物とアルカリ金属水素化物を、アニリン化合物の存在下に反応させることを特徴とする置換シクロペンタジエニル化合物金属塩の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100093285
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 久保山 隆
【選任した代理人】
【識別番号】 100094477
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN), BEILSTEIN (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-213289, A (Showa Denko K.K.), August 28, 1989 (28. 08. 89), Examples (Family: none)	1-10
A	US, 4492655, A (Rhone-Poulenc, Inc.), January 8, 1985 (08. 01. 85), Examples (Family: none)	1-10
A	"Lectures on Experimental Chemistry Vol. 18: Organometallic Complexes (in Japanese)" edited by The Chemical Society of Japan, Maruzen Co., Ltd., 1991, p.24-26	1-10
A	PLENIO Herbert, "Polycyclopentadienyls", Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 435, p.21-28	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
April 24, 1998 (24. 04. 98)

Date of mailing of the international search report
May 12, 1998 (12. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chem. Abstr., Vol. 112, No. 5, 29 January 1990 (Columbus, OH, USA), page 529, the abstract No. 35314p, LIU Yulong et al., "Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes," Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1989, 10(5), 546-8 (Ch)	11-20
P	WO, 97/3992, A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), February 6, 1997 (06. 02. 97), Claim 6 ; page 26 & JP, 9-87313, A	11-20